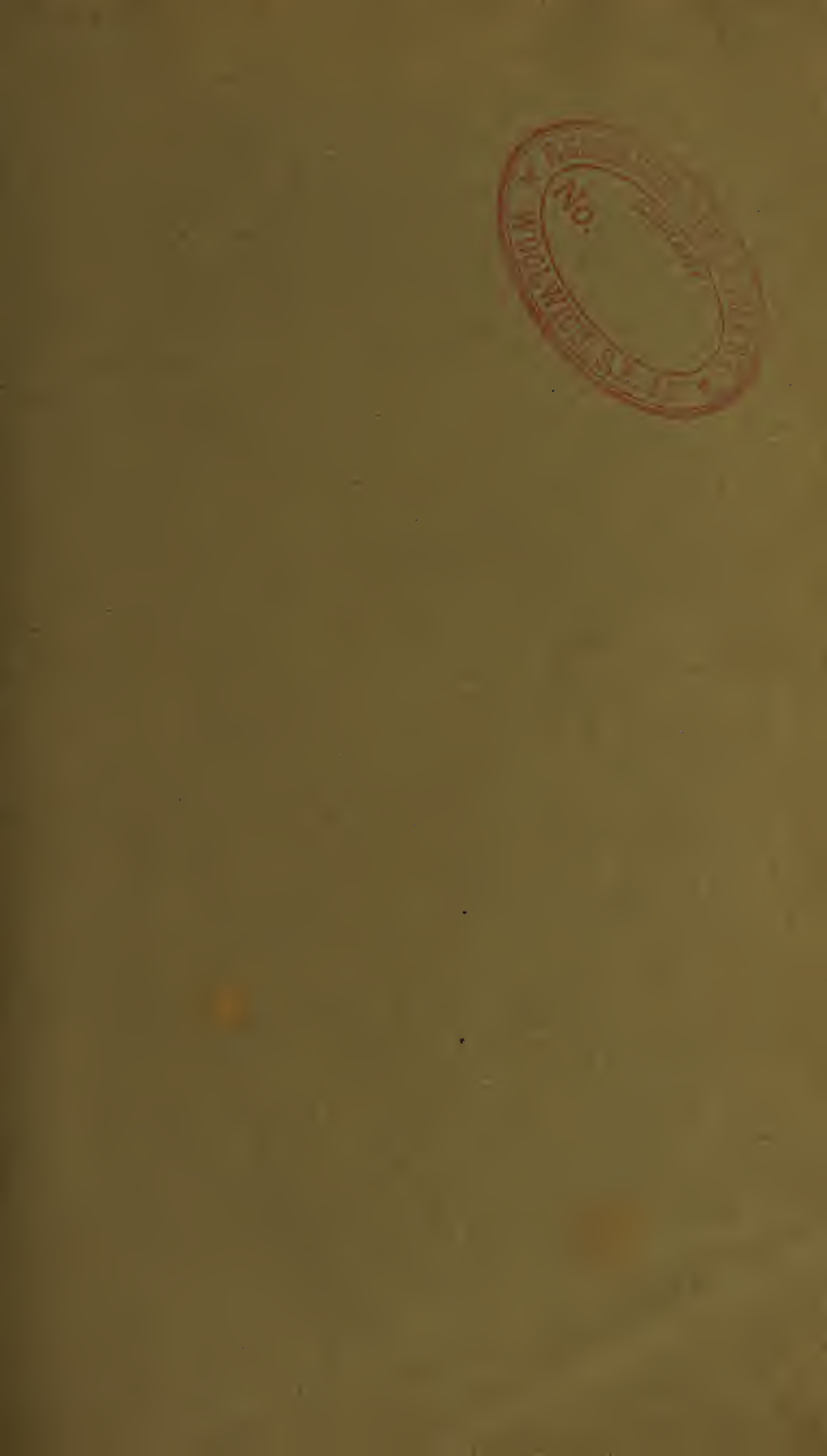
CHEMICAL DEPARTMENT

WOOLWICH


22500510925


No.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1860.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LIX.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1860.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR

LES LOIS DE LA PROPAGATION DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LES CONDUCTEURS MÉDIOCRES;

Par M. J.-M. GAUGAIN.

1. Les lois qui servent à déterminer la grandeur du flux électrique dans l'état permanent des tensions ont été vérifiées par de très-nombreuses expériences qui ne permettent pas de conserver le moindre doute sur leur exactitude; mais dans toutes ces expériences on s'est borné à envisager des circuits métalliques parcourus par des courants proprement dits, thermo-électriques ou hydro-électriques. Je me suis proposé d'étudier le mouvement incomparablement plus lent qui se produit quand l'électricité développée par une machine à frottement s'écoule dans le sol en traversant un conducteur médiocre, tel qu'un fil de coton, un ruban de soie, une colonne d'huile, etc. Il n'était pas évident à priori que ce mouvement dût être soumis aux mêmes lois que celui qui constitue les courants ordinaires, et il était intéressant de rechercher si l'électricité n'avait pas deux modes de propagation distincte.

L'expérience ayant fait voir que toutes les lois qui se rapportent à l'intensité du courant ou, ce qui revient au même,

à la grandeur du flux, sont communes aux courants ordinaires propagés dans les circuits métalliques et au mouvement lent que j'ai considéré, on voit aisément quel parti l'on peut tirer de l'étude de ce dernier mouvement, pour augmenter les connaissances que nous possédons relativement aux courants proprement dits eux-mêmes. Lorsqu'on opère sur des circuits métalliques, il est extrêmement difficile de constater les lois relatives à l'état variable ; et lors même qu'on se borne à envisager l'état permanent, il est presque impossible de déterminer expérimentalement l'état des tensions. Quand, au contraire, on envisage le mouvement transmis par les conducteurs médiocres, il devient facile d'apprécier dans l'état variable, comme dans l'état permanent, et la grandeur du flux et l'état des tensions. On peut donc, par l'emploi de ces conducteurs, soumettre la *théorie d'Ohm* à une multitude de vérifications qui sont à peu près impossibles, lorsqu'on fait exclusivement usage de conducteurs métalliques ; et puisque toutes les lois qui ont été établies par rapport à cette classe de conducteurs s'appliquent sans modification au mouvement propagé par les conducteurs médiocres, il est au moins probable que réciproquement les lois nouvelles auxquelles on arrivera en faisant usage de ces derniers conducteurs seront applicables aux circuits métalliques.

Je me propose d'étudier d'une manière complète les lois de la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres ; mais comme je n'ai pas encore terminé les recherches qui se rapportent à l'état variable, je me borne à présenter ici les lois qui sont relatives à l'état permanent.

2. Le Mémoire qui suit est divisé en cinq paragraphes :

Dans le § Ier j'expose les procédés d'observation dont j'ai fait usage, et je décris les expériences qui servent à démontrer que *le flux transmis par un conducteur cylindrique et homogène qui communique d'une part avec le sol, et de l'autre avec une source d'électricité constante, est en raison inverse de la longueur du conducteur ;* je fais voir aussi

que la tension varie d'un point à l'autre du conducteur suivant la loi de décroissement uniforme qu'indique la *théorie d'Ohm.*

Le § II est consacré à l'étude d'une propriété particulière que présente la variété de verre dont on se sert pour fabriquer les tubes à dégagement. Je conclus de la discussion des faits observés qu'il y a deux sortes de conductibilités électriques : l'une *intérieure,* qui consiste dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'électricité se propage d'un point à un autre du même corps; l'autre *extérieure,* qui réside dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'électricité franchit la surface de séparation de deux corps différents.

J'expose dans le § III les expériences qui servent à vérifier la loi des courants dérivés ou des communications multiples. On peut énoncer cette loi en disant que : *Si une source d'électricité constante est mise en communication avec le sol par l'intermédiaire de plusieurs conducteurs dont les résistances individuelles soient représentées par* $\lambda, \lambda', \lambda''$, *etc., la résistance* Λ *du système est donnée par la formule*

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda'} + \frac{1}{\lambda''} + \text{etc.}$$

Le § IV renferme les expériences qui servent à établir la loi de la tension; cette loi peut être formulée en disant que *le flux transmis par un conducteur donné qui communique d'une part avec le sol, et de l'autre avec une source constante, est proportionnel à la tension de cette source.*

Enfin, dans le § V, je démontre que *le flux transmis par un conducteur cylindrique de longueur donnée, qui communique d'une part avec le sol et de l'autre avec une source constante, est proportionnel à la section du conducteur*, et je fais voir que cependant *la charge totale* du conducteur dépend exclusivement de la grandeur de sa surface extérieure.

§ 1er. — Loi relative a la longueur du circuit.

3. Pour découvrir la loi qui relie, dans l'état permanent des tensions, le flux d'électricité à la longueur du conducteur, il suffit de pouvoir déterminer le flux d'électricité qui se propage dans des circonstances données, ou, en d'autres termes, de savoir mesurer la résistance d'un conducteur donné; ces deux questions n'en font réellement qu'une; car on peut définir la résistance d'un conducteur en disant que c'est une quantité réciproquement proportionnelle au flux d'électricité que le conducteur transmet dans l'unité de temps, quand l'état permanent est établi, et que les tensions correspondant aux deux extrémités du conducteur conservent des valeurs déterminées.

Pour arriver à la détermination des flux d'électricité, ou des résistances, ce qui revient au même, j'ai employé tour à tour deux méthodes différentes. Ces méthodes, comme toutes celles qui se rapportent à la mesure des tensions électriques, comportent dans la pratique quelques précautions assez minutieuses; mais elles sont très-simples en principe. Je vais les exposer d'abord en faisant abstraction des causes d'erreur contre lesquelles il est nécessaire de se prémunir; puis je reviendrai sur ces causes perturbatrices, et les examinerai en détail.

Méthode des durées d'écoulement.

4. La première des méthodes dont je me suis servi n'exige d'autre instrument qu'un électroscope à feuilles d'or; seulement il faut que l'on ait un moyen pour déterminer l'écartement des feuilles d'or. Pour cela j'ai employé, comme Peclet l'avait fait avant moi, une lunette et un cadran. Mais, comme on va le voir tout à l'heure, je n'ai cherché dans les divisions tout à fait arbitraires du cadran que des points de repère, et n'ai pas eu par conséquent

besoin d'établir une graduation ; la lunette n'ayant d'autre objet que de fixer la position de l'œil de l'observateur, peut être remplacée par une planchette percée d'un très-petit trou : c'est cette dernière disposition qui est représentée sur la *fig.* 1, *Pl. I* (1).

Pour une charge déterminée de l'instrument, les feuilles d'or se placent toujours dans la même position, et pour fixer cette position, il suffit d'observer l'une des feuilles d'or seulement. Quand son extrémité inférieure vient se projeter sur l'un des fils du cadran, le nombre inscrit à l'extrémité de ce fil peut servir à définir la position des feuilles d'or, et par suite la charge de l'instrument ; dans le cadran dont j'ai fait usage, les divisions représentent à peu près des degrés, et comme le zéro correspond à la verticale, le nombre par lequel je définis la portion des feuilles d'or représente approximativement la moitié de l'angle d'écartement que ces feuilles d'or forment entre elles. Le cadran est appliqué sur l'une des faces de la cage extérieure de l'électroscope ; il se trouve placé entre l'électroscope et l'œil de l'observateur. Les fils de repère dont j'ai parlé tout à l'heure sont des fils de soie tendus en ligne droite, qui partent du centre du cadran et vont aboutir à ses divisions.

Maintenant je procède de la manière suivante pour déterminer la résistance d'un conducteur donné. Je supposerai qu'il s'agit d'un fil de coton ; je mets ce fil en communication par l'une de ses extrémités avec le sol, et par l'autre avec l'électroscope. Je charge l'électroscope et j'amène les feuilles d'or dans une position déterminée que j'appellerai A, puis j'abandonne l'appareil à lui-même ; j'attends que les feuilles d'or, se rapprochant graduellement, viennent prendre une deuxième position déterminée que j'appellerai B, et je note le temps qu'elles mettent à passer d'une position à l'autre. Si l'on désigne par Q la quantité

---

(1) *Voir* p. 62 l'explication détaillée de cette figure.

d'électricité dont la disparition produit le changement de position des feuilles d'or, et si l'on appelle t le temps écoulé, il est clair que $\frac{Q}{t}$ représentera la quantité enlevée dans l'unité de temps, soit par le flux d'électricité que transmet le fil de coton, soit par les autres causes de déperdition qui affectent l'électroscope (ces causes sont l'isolement imparfait de l'appareil et l'action que l'air exerce sur lui). Je suppose que la déperdition est uniforme, et cette supposition ne saurait être rigoureusement vraie; mais elle s'éloigne peu de la vérité, parce que dans le courant d'une expérience l'on a soin de ne faire varier la tension que d'une très-petite quantité.

Après avoir déterminé, comme je viens de le dire, la perte totale d'électricité qui résulte soit de la conductibilité du coton, soit des causes de déperdition qui sont propres à l'électroscope, je mesure de la même manière la perte qui résulte exclusivement de ces dernières causes; pour cela je romps toute communication entre l'électroscope et le sol en enlevant le fil de coton, et je cherche combien il faut de secondes pour que les feuilles d'or passent de la position A à la position B. Soit T ce nombre de secondes; $\frac{Q}{T}$ représentera la quantité d'électricité qui disparaît dans l'unité de temps par suite de l'isolement imparfait de l'électroscope et de l'action que l'air exerce sur lui; $\left(\frac{Q}{t} - \frac{Q}{T}\right)$ sera par conséquent la valeur du flux d'électricité F qui s'écoule dans l'unité de temps le long du fil de coton : or la résistance étant par définition une quantité réciproquement proportionnelle au flux d'électricité, peut être représentée par $\frac{Q}{F}$; sa valeur sera par conséquent $\frac{Tt}{T-t}$; elle se réduit simplement à t quand l'air est très-sec et la conductibilité du fil très-grande, t devenant alors négligeable devant T.

6. Je vais maintenant aborder la question qui fait l'objet de ce chapitre, et faire voir comment elle peut être résolue à l'aide de la méthode des durées d'écoulement dont je viens de faire connaître le principe. D'après la théorie d'Ohm, l'intensité du courant ou, ce qui revient au même, la grandeur du flux d'électricité est réciproquement proportionnelle à la longueur réduite du circuit; il résulte de là que si l'on compare exclusivement des conducteurs de même nature et de même section, leurs résistances sont dans le rapport de leurs longueurs. L'exactitude de cette loi a été parfaitement établie pour le cas d'un courant voltaïque qui se propage dans un circuit formé de corps bons conducteurs; mais il s'agissait de reconnaître si elle est encore vraie dans le cas tout différent où l'électricité accumulée par un moyen quelconque sur un réservoir s'écoule lentement dans le sol en suivant un conducteur médiocre, tel qu'un fil de coton. J'ai fait un très-grand nombre d'expériences en vue de résoudre cette question, et j'ai reconnu que la loi d'Ohm était applicable au mouvement que je viens de définir, toutes les fois que l'action de l'air sur le conducteur était négligeable, comme la théorie d'Ohm le suppose.

Pour mettre ce fait en évidence au moyen de la méthode des durées d'écoulement, il suffit de prendre dans la même bobine deux fils de coton de même longueur, et de déterminer : 1° la résistance de chacun des deux fils; 2° la résistance des deux fils placés bout à bout. Quand on opère convenablement, on trouve toujours que la résistance du fil double est deux fois plus grande que la moyenne résistance des fils simples. Je vais indiquer les résultats de l'une des nombreuses expériences que j'ai exécutées.

Je me suis servi pour cette expérience de deux fils de $1^{m},65$ de longueur : leur grosseur était celle qu'on désigne dans le commerce par le n° 120. On a compté le temps nécessaire pour que la feuille d'or visée passât de 20 à 17 degrés. Les durées d'écoulement ont été :

EXPÉRIENCE N° I. — Pour les deux fils bout à bout.		183ˢ
EXPÉRIENCE N° II. — Pour l'un des deux fils seulement.	93ˢ	
EXPÉRIENCE N° III. — Pour l'autre fil.	94	
EXPÉRIENCE N° IV. — Pour les deux fils bout à bout.		183
Moyennes .	93,5	183

J'ai constaté qu'il fallait deux heures entières pour que la feuille d'or visée tombât de 20 à 17 degrés lorsque, les fils de coton étant mis de côté, la déperdition résultait exclusivement de l'action de l'air sur l'électroscope et de l'isolement imparfait de cet instrument. Par conséquent les résistances calculées d'après la formule que j'ai donnée n° 5, $R = \frac{Tt}{T-t}$, sont :

Pour le premier fil.	94,2	
Pour le second	95,2	
Moyenne. . . .	94,7	
Pour les deux fils bout à bout.		187,7

Ce dernier nombre est, à un centième près, le double de la résistance moyenne (94,7) des fils simples. La loi théorique se trouve donc vérifiée de la manière la plus satisfaisante.

Méthode des décharges.

7. La méthode des durées d'écoulement que je viens d'exposer ne conduit que par une voie un peu détournée à la mesure des flux d'électricité; la seconde méthode dont j'ai fait usage permet de mesurer directement ce flux. Elle consiste à interposer dans le circuit un *électroscope à décharges* (*fig.* 2, *Pl. I*) (1), et à compter le nombre des décharges qui se produisent dans un temps donné. Comme on le voit, ce

---

(1) *Voir* p. 62 l'explication de cette figure.

procédé ne diffère en rien de celui qu'on suit depuis longtemps pour mesurer la quantité d'électricité qu'une machine à frottement peut fournir dans un temps donné. Seulement comme j'opère sur des sources plus faibles, je remplace la bouteille de Lane ordinaire par l'*électroscope à décharges*, qui n'est qu'une bouteille de Lane en miniature. J'ai déjà fait un très-grand usage de cet instrument, dans mes recherches sur les tourmalines (1) : ce n'est pas autre chose au fond qu'un électroscope à feuilles d'or ordinaire ; seulement une petite boule de cuivre, en communication avec le socle de l'électroscope et par suite avec la terre, se trouve placée près des feuilles d'or, de telle sorte que leur écartement ne saurait dépasser une certaine limite sans que l'appareil se décharge ; quand l'électroscope est en rapport avec une source qui lui fournit lentement mais constamment et régulièrement de l'électricité, on conçoit que l'on doit obtenir une série de décharges successives, et que le nombre de décharges obtenues dans un temps déterminé peut servir de mesure au flux d'électricité. J'appellerai *méthode des décharges*, la méthode que je viens d'indiquer.

8. Pour appliquer cette méthode à la détermination de la loi qui lie le flux à la longueur, ce qu'il y aurait de plus simple ce serait de prendre deux fils homogènes dont les longueurs seraient entre elles :: 1 : 2 par exemple, et de compter le nombre de décharges que l'on obtiendrait dans un temps donné avec chacun de ces fils, lorsqu'on le mettrait en communication par l'une de ses extrémités avec l'électroscope à décharges et par l'autre extrémité avec une source dont la tension serait constante. Mais lorsqu'on opère ainsi, on trouve toujours que le fil dont la longueur est 1, fournit un nombre de décharges un peu plus petit que le double du nombre obtenu avec le fil dont la longueur est 2, et cela lors même qu'on se met à l'abri de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 5.

l'action perturbatrice de l'air par les moyens qui seront indiqués plus loin. Il est facile de se rendre compte de ce résultat : D'après la théorie d'Ohm, le flux d'électricité qui traverse un conducteur homogène est directement proportionnel à la différence des tensions correspondant aux extrémités du conducteur et réciproquement proportionnel à sa longueur. Par conséquent, si la tension moyenne de l'électroscope à décharges était exactement la même dans les deux expériences comparatives dont nous venons de parler, le fil de longueur 1 devrait fournir un nombre de décharges deux fois plus grand que le fil de longueur 2 ; mais en réalité la tension moyenne de l'électroscope à décharges n'est pas tout à fait invariable, elle augmente un peu lorsque la rapidité des décharges s'accroît notablement ; elle est donc un peu plus grande pour le fil de longueur 1 que pour le fil de longueur 2, et par conséquent le fil de longueur 1 ne doit pas transmettre dans le même temps une quantité d'électricité tout à fait double de celle que transmet le fil de longueur 2. Il résulte de cette observation que la méthode des décharges ne peut donner que des résultats approximatifs quand on s'en sert pour comparer des flux inégaux : elle n'est complétement rigoureuse que quand on l'emploie à constater l'égalité de deux flux obtenus dans des circonstances différentes. Mais cela suffit pour qu'on puisse l'appliquer dans la plupart des cas.

9. Pour constater la loi relative à l'influence de la longueur, voici la marche que j'ai suivie : J'ai pris dans la même bobine quatre fils de coton de $1^{m},64$ et j'ai déterminé d'abord le nombre de décharges que chacun de ces fils pris isolément pouvait transmettre en 3 minutes, lorsqu'il communiquait avec l'électroscope à décharges par l'une de ses extrémités et par l'autre avec l'électroscope à cadran maintenu à une tension constante. Puis j'ai établi deux communications simultanées entre les deux électroscopes au moyen de deux fils de $3^{m},28$, que j'ai obtenus en mettant

bout à bout les fils de 1^{m},64 employés dans la première combinaison, et j'ai compté le nombre de décharges obtenues en 3 minutes avec cette double communication. Je suis arrivé ainsi aux résultats suivants :

	DÉSIGNATION DES COMMUNICATIONS.	NOMBRE DE DÉCHARGES en 3 minutes.	
1re expérience..	2 fils (3^{m},28)................		26
2e.............	Un seul fil (1^{m},64), n° 4.....	26	
3e.............	Id. n° 1.....	27	
4e.............	2 fils (3^{m},28)................		25
5e.............	Un seul fil (1^{m},64), n° 2.....	22	
6e.............	Id. n° 3.....	22	
7e.............	2 fils (3^{m},28)................		24,5
8e.............	Id		26,5
9e.............	Un seul fil (1^{m},64), n° 3	23	
10e.............	Id. n° 2.....	22,5	
11e.............	2 fils (3^{m},28)................		25
12e.............	Un seul fil (1^{m},64), n° 1. ...	27	
13e.............	Id. n° 4.....	27	
14e.............	2 fils (3^{m},28)................		25
15e.............	Un seul fil (1^{m},64), n° 4.....	30	
16e.............	Id. n° 1.....	31	
17e.............	2 fils (3^{m},28)................		26
18e.............	Un seul fil (1^{m},64), n° 3.....	23	
19e.............	Id. n° 2.....	25	
20e.............	2 fils (3^{m},28)................		26
	Moyennes.....	25,45	25,50

Il résulte de cette série d'expériences que deux fils de longueur double transmettent exactement la même quantité d'électricité qu'un seul fil de longueur simple ; mais si les fils n'exercent pas de réaction l'un sur l'autre, et nous verrons plus loin qu'ils n'en exercent pas en effet, il est évident que chacun d'eux doit fournir à lui seul la moitié de la quantité d'électricité que fournissent les deux fils ensemble. Donc le flux transmis par un fil de longueur double est la moitié du

flux transmis par un fil de longueur simple quand les tensions extrêmes restent les mêmes.

10. Pour maintenir l'électroscope à un degré de tension constant, 20 degrés par exemple, j'observe continuellement la position de la feuille d'or placée en face du trou de visée, et dès que son extrémité inférieure vient à s'abaisser tant soit peu au-dessous du fil 20, je restitue à l'électroscope une petite quantité d'électricité. Pour cela je me sers d'une aiguille isolée ; je charge cette aiguille en la mettant en contact avec un plateau d'électrophore dont la tension est supérieure à celle de l'électroscope, puis je touche l'électroscope avec l'aiguille ainsi chargée. En répétant convenablement cette manœuvre, il est aisé de maintenir l'électroscope au même degré de tension pendant aussi longtemps qu'on le veut.

Examen des perturbations qui peuvent résulter de l'action de l'air sur les fils conducteurs.

11. D'après les expériences qui viennent d'être rapportées, le flux transmis par un conducteur homogène est en raison inverse de sa longueur ; mais comme je l'ai déjà fait observer, cette loi n'est exacte qu'autant qu'il est permis de négliger l'action de l'air sur le conducteur. Lorsqu'il s'agit de courants voltaïques, la tension est toujours tellement petite, qu'il n'est presque jamais besoin de prendre en considération l'influence de l'air, mais cette influence est généralement appréciable dans le cas du mouvement lent transmis par un fil de coton ; pour qu'il soit permis de n'en pas tenir compte, il est nécessaire de se placer dans des conditions particulières : il faut faire en sorte que l'action de l'air soit faible et que le flux d'électricité soit considérable.

12. On atténue l'influence de l'air en diminuant la tension de la source. Quand cette tension peut être appréciée avec un électroscope à feuilles d'or, la perte résultant de

l'action de l'air n'est jamais très-grande, et il est toujours possible de la rendre négligeable en donnant au flux d'électricité une valeur convenable.

13. Pour augmenter le flux d'électricité, il suffit d'augmenter la section ou de diminuer la longueur du conducteur. Seulement il faut remarquer que, quand le flux est considérable et qu'on veut employer la méthode des durées d'écoulement, il devient nécessaire d'avoir un réservoir de grande surface; car la tension de l'électroscope ne devant varier que d'une très-petite quantité dans le courant d'une expérience, il est clair que si le flux est rapide, la durée d'écoulement sera trop petite pour être mesurée avec précision, à moins que le réservoir n'ait une étendue considérable. Pour obtenir un grand réservoir d'électricité, ce que j'ai trouvé de plus commode, c'est de mettre l'électroscope à cadran en communication avec un condensateur. Le condensateur dont je me sers, C (*fig.* 1 et 2, *Pl. I*), est formé de deux plaques métalliques séparées par une couche mince de gomme laque. L'une de ces plaques communique avec l'électroscope à feuilles d'or et l'autre avec le sol. Pour charger l'électroscope et le condensateur avec lequel il est en rapport, je fais usage d'un petit électrophore. Je commence par communiquer à l'appareil une tension un peu plus forte que celle à laquelle j'ai l'intention d'opérer, puis avec une aiguille isolée je touche un certain nombre de fois l'électroscope et lui enlève graduellement ce qu'il faut d'électricité pour amener le bout de la feuille d'or visée devant le fil de repère qui correspond à la tension initiale que j'ai choisie.

14. Au moyen des dispositions que je viens d'indiquer d'une manière générale, on peut arriver à rendre négligeable l'action de l'air sur le conducteur; mais il faut que dans chaque cas particulier on ait un moyen de s'assurer si cette condition est remplie; il faut que l'on sache se

rendre compte de la quantité d'électricité que le fil de coton cède à l'air environnant dans un temps donné. Je vais exposer l'une des méthodes que j'ai employées pour arriver à cette détermination.

Supposons que l'électroscope à cadran muni de son condensateur soit mis en communication, au moyen d'un fil de coton, avec l'électroscope à décharges qui a été décrit plus haut (n° 7), puis imaginons que le premier de ces instruments soit chargé et amené à une tension déterminée; si l'appareil est abandonné à lui-même, l'électricité s'écoulera par l'intermédiaire de l'électroscope à décharges, et si le fil de coton ne cède rien à l'air ambiant, il est évident que, lorsque la tension variera en amont de la même quantité, on obtiendra toujours en aval le même nombre de décharges, quelle que soit d'ailleurs la longueur du fil conducteur.

Les choses se passent tout autrement quand l'action de l'air sur le fil de coton n'est pas nulle. En effet, la perte résultant de cette action varie avec la longueur du fil, et l'on peut reconnaître qu'elle est proportionnelle au moins approximativement au carré de sa longueur. Si l'on voulait rigoureusement apprécier l'influence de l'air, il faudrait recourir à une formule assez complexe qu'Ohm a fait connaître dans son Mémoire, § 22 (1); mais quand l'influence de l'air n'est pas très-considérable, ce qui est toujours le cas de nos expériences, la distribution des tensions n'est pas très-différente de ce qu'elle serait, si cette influence était tout à fait nulle. Or dans ce dernier cas le décroissement de la tension est uniforme, comme nous le verrons plus loin; par conséquent, si l'une des extrémités du fil est maintenue

(1) Je viens de publier une traduction française de ce Mémoire, que le lecteur pourra consulter au besoin; j'ai conservé toutes les divisions de l'ouvrage original, de sorte que les paragraphes portent les mêmes numéros dans le texte et dans la traduction.

à la tension T et l'autre à la tension zéro, la tension moyenne est $\frac{1}{2}$ T, quelle que soit la longueur du fil ; on peut admettre sans erreur notable qu'il en est encore de même quand l'influence de l'air est non plus nulle, mais seulement petite. D'après cela il est évident que la perte résultant de l'action de l'air sur un fil de coton est dans l'unité de temps proportionnelle à la longueur de ce fil, double par conséquent pour un fil de longueur double. D'un autre côté, la durée d'écoulement est, elle aussi, double, au moins à peu près, pour un fil de longueur double. La quantité d'électricité cédée par un fil à l'air ambiant varie donc du simple au quadruple quand la longueur varie du simple au double.

D'après cette remarque, si l'on compte le nombre des décharges obtenues en aval, quand les deux électroscopes sont mis en communication par le moyen d'un fil de longueur 1, puis qu'on procède à la même détermination en employant un fil de longueur 2, le nombre des décharges sera plus petit dans le second cas que dans le premier, bien que la quantité d'électricité qu'on laisse échapper en amont reste toujours la même ; la différence des deux nombres obtenus représentera le triple de la perte totale qui se produit avec le fil de longueur 1, ou les $\frac{3}{4}$ de celle que subit le fil de longueur 2.

15. Le mode de vérification que je viens d'indiquer, ayant été appliqué aux fils de l'expérience que j'ai citée plus haut (n° 6), a donné les résultats qui suivent. La tension ayant varié en amont de 20 à 17 degrés dans toutes les expériences, on a obtenu en aval :

		NOMBRE DE DÉCHARGES.	
1re expérience.	La communication entre les deux électroscopes étant établie par l'intermédiaire des deux fils placés bout à bout.........	27	
2e............	Id...............	28	
3e............	D'un seul fil (no 1)..........		28
4e............	Id. (no 2)..........		29
5e............	Des deux fils placés bout à bout.	28	
6e............	Id...............	30	
	Moyenne...	28,25	28,50

La différence des moyennes est 0,25 ; par conséquent la quantité totale qu'un seul fil de $1^{m},65$ cède à l'air ambiant, dans la durée d'une expérience, est 0,08 décharge ; les deux fils placés bout à bout perdent 0,32 décharge. La quantité d'électricité transmise à l'électroscope d'aval étant 28,25 dans un cas et 28,50 dans l'autre, le rapport de la quantité enlevée par l'air à la quantité transmise est de $\frac{1}{90}$ environ pour le plus long fil et $\frac{1}{360}$ pour le plus court. Comme la nature de la méthode employée pour mesurer le flux comporte des erreurs de $\frac{1}{90}$ au moins, l'action de l'air peut être complétement négligée.

16. Lorsqu'on se place dans des conditions telles, que l'action de l'air ne soit pas négligeable et qu'on cherche à déterminer les résistances de deux fils dont les longueurs sont dans le rapport de 2 à 1, en procédant de la manière que j'ai indiquée nos 5 et 6, on trouve que la durée d'écoulement correspondant au fil le plus long n'est pas tout à fait double de celle que l'on obtient avec le fil le plus court; c'est ce que l'on doit trouver en effet d'après ce que nous venons de voir. Car la durée d'écoulement étant deux fois plus grande avec le fil de longueur 2 qu'avec le fil de lon-

gueur 1 quand l'action de l'air est nulle, il faudrait, pour que le même rapport subsistât quand l'action de l'air devient sensible, que cette action causât un surcroît de déperdition deux fois plus grand dans le cas du fil 1 que dans le cas du fil 2, et c'est, au contraire, dans le cas du fil 2 que la déperdition est la plus grande.

17. Lorsqu'on emploie la méthode des décharges décrites nos 7, 8 et 9, et qu'on opère dans des circonstances où l'action de l'air n'est pas négligeable, la résistance du fil 2 paraît, au contraire, être plus grande que le double de la résistance du fil 1. On obtient, en effet, avec deux communications de longueur double un plus petit nombre de décharges qu'avec une seule communication de longueur simple. Mais on conçoit aisément qu'il en doit être ainsi, la perte qui résulte de l'action de l'air étant plus grande dans le premier cas que dans le second.

Examen des perturbations qui résultent de la variation de charge des conducteurs.

18. L'influence de l'air, comme nous venons de le voir tout à l'heure, modifie les résultats obtenus, quel que soit le procédé d'observation que l'on emploie; nous allons maintenant examiner une cause de perturbations qui appartient spécialement à la méthode des durées d'écoulement.

D'après la théorie d'Ohm le flux d'électricité que transmet un conducteur homogène est partout uniforme et réciproquement proportionnel à la longueur du conducteur, quand l'action de l'air est nulle et que l'état permanent est établi; mais dans l'état variable le flux varie d'un point à un autre, et sa grandeur ne peut plus être déterminée qu'à l'aide d'une formule très-complexe qui se trouve indiquée dans le Mémoire d'Ohm, § 23. Lors donc qu'on veut constater sur des fils de coton la loi relative à l'influence de la longueur dans l'état permanent, il faut avoir soin de

ne pas s'écarter sensiblement de cet état, et par conséquent, lorsqu'on fait usage de la méthode des durées d'écoulement, il est indispensable d'abord de *charger* complétement les fils au commencement de chaque expérience. Si l'on veut, par exemple, déterminer le temps nécessaire pour que l'électroscope, mis en communication avec le sol au moyen d'un fil donné, passe de la tension 20 à la tension 17, il faut d'abord le maintenir à la tension 20 pendant un temps plus ou moins long, suivant que le fil est plus ou moins long lui-même. On ne doit abandonner l'appareil à lui-même et commencer à compter le temps, que quand on croit le fil complétement chargé.

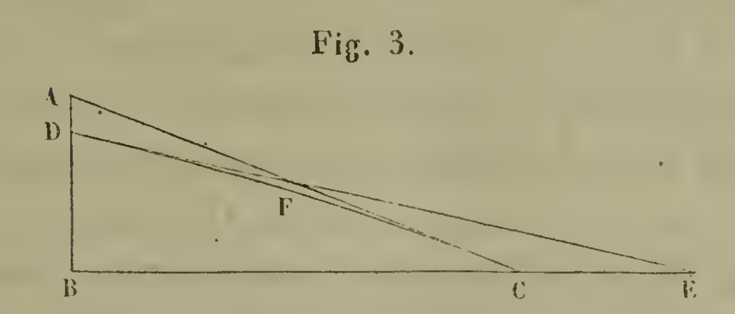
Pour maintenir l'électroscope à un degré déterminé de tension, j'emploie la méthode très-simple que j'ai indiquée précédemment (n° 10).

Il ne serait guère possible de déterminer à priori le temps nécessaire pour communiquer à un fil donné la charge que ce fil doit posséder dans l'état permanent; mais il est facile de reconnaître si, dans les circonstances où l'on opère, la charge du fil est complète ou non; il suffit pour cela de déterminer plusieurs fois de suite la durée d'écoulement. Je suppose qu'après avoir maintenu pendant 5 minutes la tension à 20 degrés on ait déterminé la durée d'écoulement correspondant à l'intervalle (20-17) et qu'on ait trouvé 80 secondes; si l'on ramène immédiatement l'électroscope à 20 degrés, qu'après l'avoir maintenu pendant 5 minutes à ce degré de tension, on détermine de nouveau la durée d'écoulement et qu'on trouve cette fois 90 secondes, il en résulte que 5 minutes ne suffisent pas pour charger complétement le fil. Quand au contraire deux opérations successives donnent exactement, ou presque exactement, le même résultat, on peut être certain que le temps pendant lequel on a maintenu la tension constante suffit pour amener le fil à l'état permanent. On peut donc toujours arriver, par un tâtonnement facile, à obtenir au début de chaque

expérience la distribution des tensions qui convient à cet état permanent.

19. Mais cela ne suffit pas pour que la méthode des durées d'écoulement donne des résultats exacts : il faut encore que pendant le cours de l'expérience elle-même la loi de la distribution des tensions ne soit pas sensiblement altérée. Dans l'état permanent le décroissement de la tension est uniforme, comme je l'ai déjà fait remarquer. Par conséquent, si l'on prend pour axe des abscisses le fil de coton développé en ligne droite et que la tension correspondant à chaque point du fil soit représentée par une ordonnée perpendiculaire à la direction du fil, les sommets des ordonnées forment une ligne droite. Ce mode de distribution est caractéristique de l'état permanent. Dans l'état variable, la ligne des tensions est toujours une courbe qui tourne sa convexité ou sa concavité du côté de l'axe des abscisses, suivant que le fil se charge ou se décharge ; et le flux varie d'un point à un autre comme la tangente trigonométrique de l'angle qui représente l'inclinaison de la courbe. D'après cela, on voit que si dans l'expérience qui sert à déterminer la durée de l'écoulement la ligne qui représente la distribution des tensions vient à s'éloigner sensiblement de la ligne droite, la durée d'écoulement se trouve augmentée ; car la ligne des tensions étant une courbe telle que DFC, *fig*. 3, le flux qui se produit en D, dans la section du

Fig. 3.



fil qui touche le réservoir, est proportionnel à la tangente trigonométrique de l'angle DEB qui mesure l'inclinaison de la courbe en D, tandis que ce flux serait proportionnel à la

tangente trigonométrique de l'angle ACB, si la distribution des tensions était toujours représentée par la droite AC. Il faut donc s'arranger de telle manière, que la ligne des tensions ne s'écarte jamais sensiblement de la forme rectiligne. Pour cela il suffit de donner au réservoir des dimensions assez grandes pour que la quantité d'électricité qui forme la charge du fil soit insignifiante en comparaison de celle que fournit le réservoir.

20. Il est utile de remarquer que lorsqu'il s'agit d'établir la loi relative à la longueur, les erreurs qui proviennent de la variation de la charge des fils sont en sens contraire de celles qui résultent de l'influence de l'air sur ces fils. En effet, nous avons dit plus haut que si l'on compare deux fils dont les longueurs soient entre elles comme 1 : 2, l'influence de l'air tend à rendre la durée d'écoulement correspondant au plus long fil plus petite que le double de la durée d'écoulement qui correspond au fil le plus court. Les variations qui se produisent dans la charge des fils tendent au contraire à rendre la durée d'écoulement correspondant au fil de longueur 2 plus grande que le double de la durée d'écoulement correspondant au fil de longueur 1. J'ai constaté ce dernier fait par l'observation directe, et la théorie d'Ohm l'indiquait à l'avance, comme je l'ai fait voir dans le numéro précédent.

21. Bien que les considérations qui précèdent aient une certaine étendue, cependant les règles à suivre dans l'application de la méthode des durées d'écoulement sont extrêmement simples; elles se réduisent à ceci :

1°. Adjoindre à l'électroscope un réservoir de grande capacité;

2°. Ne jamais opérer que sur des tensions faibles et faire varier de quelques degrés seulement la tension initiale de l'électroscope;

3°. Établir entre les dimensions des conducteurs des rapports tels, que le flux d'électricité soit considérable;

4°. Enfin, avant de commencer chaque expérience, maintenir la tension de l'appareil constante pendant un temps assez long pour que le fil conducteur puisse arriver à l'état permanent.

Quand ces conditions sont remplies, la méthode des durées d'écoulement donne des résultats parfaitement concordants, et, comme nous l'avons vu plus haut, elle peut servir, aussi bien que la méthode des décharges, à démontrer que le flux transmis par un fil de coton homogène est en raison inverse de sa longueur.

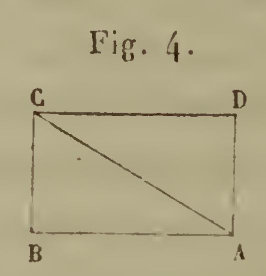
22. Cette loi est précisément la même qu'Ohm et M. Pouillet sont parvenus à établir pour le cas d'un courant proprement dit qui se propage dans un circuit composé de fils métalliques; mais la théorie d'Ohm n'indique pas seulement la grandeur du flux transmis dans des circonstances déterminées, elle fixe aussi pour chaque cas la distribution des tensions, et il était très-intéressant de rechercher si les indications que la théorie fournit sur ce point seraient également d'accord avec l'expérience. Quand on se borne à opérer sur des circuits métalliques, comme on l'a fait généralement jusqu'ici, il est très-difficile de reconnaître par l'observation directe l'état des tensions; mais cette détermination n'offre plus de difficultés quand on emploie des conducteurs médiocres.

Quand un fil de coton homogène AB sert à établir une communication entre le sol A et un conducteur B maintenu à la tension T, les tensions des divers points du fil doivent, d'après la théorie d'Ohm, décroître uniformément de T à zéro, c'est-à-dire que ces tensions sont entre elles comme les longueurs de fil qui séparent du sol les points auxquels elles se rapportent; par conséquent la tension du point milieu doit être égale à $\frac{1}{2}$ T quand l'état permanent est établi. J'ai vérifié ce résultat de la théorie d'une manière très-simple. J'ai construit deux électroscopes à feuilles d'or

parfaitement identiques ; j'ai mis l'un d'eux, n° 1, en communication avec le sol par le moyen d'un fil de coton de 3 mètres de longueur, puis l'autre, n° 2, en communication avec le premier par l'intermédiaire d'un nouveau fil de 3 mètres ; j'ai chargé l'électroscope n° 2 de manière que les feuilles d'or fissent un angle de 25 degrés, et j'ai maintenu cette tension pendant un quart d'heure ; au bout de ce temps j'ai constaté que l'écartement des feuilles d'or de l'électroscope n° 1, placé au milieu du fil de 6 mètres, était de 14 degrés ; cela fait, j'ai supprimé complétement les fils de coton, j'ai déchargé l'électroscope n° 1, j'ai électrisé l'électroscope n° 2 de manière à ramener les feuilles d'or à la divergence de 25 degrés, puis j'ai partagé l'électricité entre les deux électroscopes en mettant leurs boutons en contact. Après le partage, l'écartement des feuilles d'or de l'électroscope n° 1 a été de 14 degrés. Il résulte de là que la tension correspondant à l'angle de 14 degrés est la moitié de celle qui correspond à l'angle 25 degrés, et par conséquent que la tension correspondant au point milieu du fil de coton est la moitié de celle qui appartient à l'extrémité la plus éloignée du sol. Ainsi dans l'état permanent la distribution des tensions est telle que la théorie l'indique.

23. Ce fait important peut encore être démontré d'une autre manière. Si l'on prend pour axe des abscisses le fil AB, *fig.* 4, développé en ligne droite, et que la tension

Fig. 4.



propre à chaque point soit représentée par une ordonnée perpendiculaire au fil, la courbe des tensions se confondra dans l'état permanent avec la droite AC, et par conséquent *la charge dynamique* sera proportionnelle à l'aire du trian-

gle ABC. Il est évident d'ailleurs que si l'on supprimait la communication établie en A avec le sol, tous les points du fil prendraient la même tension (la tension de la source), et qu'alors la charge du fil serait proportionnelle à l'aire du rectangle ABCD. La charge dynamique doit donc être exactement la moitié de la charge statique. J'ai constaté ce fait en procédant de la manière suivante :

Un fil de coton de $2^m,34$ a été fixé par ses deux extrémités A et B à deux tiges de gomme laque ; l'extrémité B a été mise en communication avec la source électrique, c'est-à-dire avec l'électroscope à cadran ; l'extrémité A a été mise en rapport avec l'électroscope à décharges ; les choses ainsi disposées, j'ai laissé passer l'électricité pendant un temps assez long pour que l'état permanent s'établît, puis j'ai rompu la communication établie en B au moment précis où une décharge venait de s'effectuer à l'extrémité A, et à partir de cet instant j'ai compté les décharges que l'électricité distribuée sur le fil a produites en s'écoulant dans le sol ; ce nombre représente ce que j'ai appelé la *charge dynamique du fil*.

Pour obtenir la charge statique, j'ai opéré d'une manière analogue ; le fil communiquant en B avec la source, j'ai commencé par supprimer toute communication entre l'extrémité A et l'électroscope à décharges, et j'ai laissé les choses dans cet état pendant un temps assez long pour que la tension devînt partout sensiblement égale à celle de la source ; alors j'ai rompu la communication établie en B avec la source, j'ai remis l'extrémité A en rapport avec l'électroscope à décharges, et j'ai mesuré au moyen de cet instrument l'électricité que le fil a fournie en se déchargeant. Voici les résultats que j'ai obtenus par cette méthode :

	Nombre de décharges.	Nombre de décharges.
Expérience n° I. — Charge dynamique.	5,3	
Expérience n° II. — Charge statique....		11,3
Expérience n° III. — Charge dynamique.	5,5	
Expérience n° IV. — Charge statique....		10,7
Moyenne.....	5,4	11

La charge statique est presque exactement le double de la charge dynamique, ainsi que l'indiquait la théorie. (Je reviendrai sur cette expérience dans le n° 54.)

24. Jusqu'à présent je n'ai fait mention que des résultats obtenus avec des fils de coton; mais si j'excepte la variété de verre qui sert à la fabrication des tubes, tous les mauvais conducteurs sur lesquels j'ai opéré se comportent exactement de la même manière que le coton. J'ai fait de nombreuses expériences sur la gomme laque, la porcelaine, la tourmaline et la soie, sur diverses espèces d'huiles grasses et sur la variété de verre qu'on emploie pour fabriquer les tiges isolantes des appareils, et j'ai trouvé que pour tous ces corps, comme pour le coton, la résistance est proportionnelle à la longueur. La plupart des corps que je viens de nommer étant des *isolants* parfaits ou presque parfaits dans l'air complétement sec et à la température ordinaire, leur conductibilité dépend exclusivement de l'action qu'ils exercent sur l'humidité de l'air, et comme l'état hygrométrique n'est pas en général le même pour tous les points d'une même surface, il en résulte que la conductibilité n'est pas non plus la même d'ordinaire pour les différentes parties d'un cylindre donné; mais si, au moyen d'anneaux métalliques placés à sa surface, on divise ce cylindre en deux tronçons d'égale longueur et qu'on détermine, d'abord les résistances individuelles des deux tronçons, puis la résistance totale du cylindre entier, on trouve toujours que la résistance totale est égale à la somme des résistances par-

tielles; il suit nécessairement de là que la résistance serait proportionnelle à la longueur, si le cylindre employé était homogène; car dans ce dernier cas les résistances partielles étant égales, la résistance du cylindre entier serait évidemment double de la résistance de chacune de ses moitiés.

Propriétés hygrométriques de la gomme laque.

25. Les expériences nombreuses que j'ai faites sur la gomme laque m'ont conduit à reconnaître que cette substance possède des propriétés hygrométriques assez singulières, qui, je crois, n'ont pas été signalées jusqu'à présent. La gomme laque, lorsqu'elle a été bien préparée et qu'on a eu soin de la conserver dans un lieu sec, n'exerce pas d'action sensible sur l'humidité de l'atmosphère. Si l'on prend un bâton de cette substance qui soit dans les conditions que je viens d'indiquer, qu'on arme ses deux extrémités d'anneaux métalliques et que par l'intermédiaire de ces anneaux on mette le bâton en communication d'une part avec le sol, de l'autre avec un électroscope chargé, on peut constater que la gomme laque isole d'une manière presque absolue lors même qu'elle est plongée dans un espace saturé d'humidité. Mais si on la laisse séjourner dans cet espace pendant un temps assez long, sa conductibilité devient telle, que l'électroscope ne peut plus conserver un seul instant les charges qu'on lui communique, et en outre on peut constater que la gomme laque a acquis la propriété d'attirer ultérieurement l'humidité de l'atmosphère avec une très-grande énergie. En effet, si on rapporte dans l'air sec le bâton devenu conducteur, il se dessèche en quelques secondes et recouvre le pouvoir isolant dont il jouissait avant d'avoir été exposé à l'humidité; mais il suffit de le porter de nouveau dans un espace humide, pour qu'il reprenne instantanément la conductibilité qu'il n'avait acquise dans la première expérience qu'au bout d'un certain nombre d'heures : cette aptitude à attirer l'humidité dépend

indubitablement d'une modification invisible de la surface, car il suffit pour la faire disparaître de laver la gomme laque ou seulement de l'essuyer. J'ai déjà reconnu précédemment que la tourmaline et le verre sont susceptibles d'éprouver des modifications analogues, et très-probablement il en est de même de la plupart des substances hygrométriques.

D'après ce qui précède, on comprend que lorsqu'on veut vérifier les lois de la propagation sur des bâtons de gomme laque ou sur des conducteurs analogues, il faut éviter avec le plus grand soin de toucher les surfaces conductrices dans le cours des expériences, le moindre contact suffisant pour modifier l'action hygrométrique et par suite la conductibilité.

§ II. — Résistance extérieure que présente une variété de verre.

26. Comme je l'ai dit plus haut, tous les mauvais conducteurs sur lesquels j'ai opéré se sont conduits de la même manière, à une seule exception près. J'ai trouvé qu'en général la résistance d'un conducteur cylindrique homogène est proportionnelle à sa longueur; de toutes les substances que j'ai employées il n'y en a qu'une seule à laquelle cette loi ne s'applique pas: c'est le verre dont on se sert pour fabriquer les tubes à dégagement; j'ai constaté que la résistance d'un cylindre formé de cette espèce de verre est indépendante de sa longueur. J'exposerai tout à l'heure les expériences qui m'ont servi à établir ce fait; mais, pour mieux faire comprendre ce qui va suivre, il me paraît utile d'indiquer tout d'abord l'hypothèse au moyen de laquelle je crois pouvoir expliquer les résultats de l'observation.

27. De même que dans la théorie de la chaleur on distingue deux espèces de conductibilités, j'admets qu'il y a aussi deux sortes de conductibilités électriques : l'une *intérieure*, qui consiste dans la facilité plus ou moins grande

avec laquelle l'électricité se propage d'un point à un autre du même corps ; l'autre *extérieure*, qui consiste dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'électricité franchit la surface de séparation de deux corps différents. Dans le plus grand nombre des cas la conductibilité extérieure est très-grande ; la résistance peut être considérée comme étant exclusivement intérieure, et alors elle est, comme on l'a vu, proportionnelle à la longueur du conducteur. Dans le cas au contraire du verre à tubes, la conductibilité intérieure est très-considérable, la résistance est tout extérieure, et alors on conçoit qu'elle doit être indépendante de la longueur du tube. Jusqu'à présent je n'ai trouvé aucun corps qui présentât à la fois les deux espèces de résistances.

28. On peut d'une manière très-simple mettre bien nettement en évidence la résistance extérieure que présente le verre à tubes : si l'on prend avec la main, par une de ses extrémités, un tube d'une certaine longueur et qu'on touche avec l'autre extrémité un électroscope chargé d'avance, on décharge cet électroscope presque instantanément, si le temps n'est pas parfaitement sec ; mais si l'on divise le tube en une dizaine de morceaux, qu'on relie ces tronçons entre eux au moyen de fils métalliques un peu fins, et qu'on essaye de décharger de nouveau l'électroscope en se servant de la chaîne moitié verre, moitié métal, *fig.* 5, on trouve qu'il faut alors un temps notable pour donner écoulement à l'électricité. Comme la résistance des fils métalliques peut être considérée comme nulle, et que d'ailleurs la somme des longueurs des tronçons de tube n'est pas même tout à fait égale à la longueur du tube primitif, la difficulté avec laquelle l'électricité parcourt la chaîne verre et métal ne peut provenir que d'une résistance particulière qui se produit au contact du verre et du métal.

29. L'expérience qui suit permet d'apprécier la nature de cette résistance extérieure et fait voir en même temps que la résistance intérieure est nulle ou inappréciable.

Sur un tube de verre dont la longueur était 1 mètre environ, j'ai placé quatre anneaux en fil de fer qui ont été distribués de la manière qu'indiquent les cotes de la *fig.* 6; puis, combinant de toutes les manières possibles ces anneaux deux à deux, j'ai successivement déterminé les résistances des portions de tubes comprises entre chaque couple d'anneaux, en employant pour cette détermination la méthode des durées d'écoulement : ainsi pour obtenir la résistance du cylindre compris entre les anneaux nos 1 et 2, j'ai mis l'anneau n° 1 en communication avec l'électroscope à cadran et l'anneau n° 2 en communication avec le sol; j'ai chargé l'électroscope à 20 degrés et j'ai compté le nombre de secondes qui s'écoulaient avant que la feuille d'or visée tombât à 17 degrés. J'ai procédé de la même manière pour toutes les autres portions de tube, et j'ai obtenu les résultats qui suivent :

			Longueur.	Durée d'écoulement.
			m	s
Exp. I. —	Portion de tube comprise entre les anneaux, nos	2 et 4..	0,90	39
Exp. II.	»	2 et 1..	0,10	16
Exp. III.	»	3 et 4..	0,10	49
Exp. IV.	»	3 et 1..	0,90	26
Exp. V.	»	2 et 3..	0,80	16
Exp. VI.	»	1 et 4..	1,00	51

On peut remarquer tout d'abord qu'il n'y a aucune relation entre la résistance et la longueur de la portion de tube mise en expérience; les intervalles égaux [n° 1 — n° 2] [n° 3 — n° 4] (expériences II et III), ont offert des résistances extrêmement différentes 49 et 16, et l'intervalle [n° 3 — n° 4] (expérience III), dont la longueur est $0^m,10$ seulement, a donné une résistance exprimée par 49, tandis que l'on a trouvé (expérience V) que la résistance de l'intervalle [n° 2 — n° 3], dont la longueur est $0^m,80$, était exprimée par 16. Cette première observation semble indiquer déjà que les résistances observées se produisent exclusivement au contact du verre et des anneaux métalliques et qu'elles ne dépendent

nullement des portions de tube interposées; mais cette conclusion peut être établie d'une manière tout à fait rigoureuse.

Admettons en effet qu'il n'y ait pas de résistance intérieure, et que les résistances extérieures s'ajoutent les unes aux autres de la même manière que les résistances intérieures : on tirera des observations qui précèdent les équations suivantes, en représentant la résistance de chaque anneau par le numéro qui sert à désigner l'anneau lui-même :

$$(1) \qquad n^o\,2 + n^o\,4 = 39,$$
$$(2) \qquad n^o\,2 + n^o\,1 = 16,$$
$$(3) \qquad n^o\,3 + n^o\,4 = 49,$$
$$(4) \qquad n^o\,3 + n^o\,1 = 26,$$
$$(5) \qquad n^o\,2 + n^o\,3 = 16,$$
$$(6) \qquad n^o\,1 + n^o\,4 = 51.$$

Au moyen des équations (1), (2), (3) et (5) on peut calculer les valeurs individuelles des résistances des anneaux, et l'on trouve $n^o\,1 = 13$, $n^o\,2 = 3$, $n^o\,3 = 13$ et $n^o\,4 = 36$; ces valeurs étant connues, on peut déterminer d'après l'hypothèse admise les résistances des portions de tube ($n^o\,1 - n^o\,3$) et ($n^o\,1 - n^o\,4$); la première doit être $13 + 3 = 26$ et la seconde $13 + 36 = 49$; or le nombre 26 est précisément celui qu'a fourni l'expérience IV, et le nombre 49 diffère à peine de celui qui a été obtenu dans l'expérience VI. Ces vérifications ne peuvent pas laisser de doutes sur l'exactitude des hypothèses qui servent de base aux calculs précédents ; cependant j'ai fait encore d'autres expériences dans le but de constater que *les résistances extérieures s'ajoutent les unes aux autres.*

30. J'ai pris cinq tubes de $0^m,10$ de longueur environ et, après avoir placé sur les extrémités de chacun d'eux des anneaux de fil de fer fin, j'ai déterminé d'abord les résistances individuelles de chaque tube ; cela fait, j'ai disposé

les cinq tubes bout à bout et les ai réunis de manière que l'électricité fût obligée de les parcourir successivement, puis j'ai déterminé la résistance du système. En opérant ainsi, j'ai constamment trouvé que la résistance du système était égale à la somme des résistances individuelles des cinq tubes; il est donc parfaitement établi que les résistances extérieures peuvent s'ajouter les unes aux autres.

31. Il résulte nécessairement de là que les résistances extérieures ont, comme les résistances intérieures, des valeurs déterminées qui ne sont pas susceptibles de varier avec la grandeur du flux. Car si nous nous reportons aux résultats d'expériences qui ont été cités tout à l'heure, nous voyons que l'anneau n° 1, par exemple, conserve la même résistance 13 dans l'expérience II et dans l'expérience VI, bien que le flux transmis soit trois fois plus grand environ dans la première que dans la seconde. Cette invariabilité de la résistance extérieure que nous considérons ici ne permet d'établir aucun rapprochement entre elle et la résistance au passage qui se produit dans l'électrolysation; cette dernière résistance varie en effet comme je l'ai indiqué dans un autre travail (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 24 décembre 1855), non-seulement avec l'intensité du courant, mais encore avec la durée de l'électrolysation. J'ajouterai que la résistance au passage développée dans un liquide électrolysé ne se produit jamais sans que les électrodes se polarisent et que, dans le cas du mouvement électrique propagé par un tube de verre, je me suis assuré qu'il n'y a pas de polarisation.

32. D'après ce qui précède, il existe une grande analogie entre la résistance extérieure du verre à tubes et la résistance intérieure ordinaire. On peut dire même que tous les caractères qui appartiennent à l'une appartiennent également à l'autre; car lorsque nous nous occuperons de la loi relative à la tension et de celle qui se rapporte aux courants dérivés, nous verrons que ces deux lois s'appliquent indif-

féremment au cas où le circuit ne renferme que des résistances intérieures, et au cas où l'on fait intervenir l'espèce particulière de résistance que présente le verre à tubes. D'après cela on serait conduit à admettre que cette résistance n'est pas autre chose en effet qu'une résistance intérieure, et qu'elle provient de la couche d'air qui se trouve interposée entre le tube et l'anneau métallique qui l'entoure : mais cette interprétation, toute naturelle qu'elle est, ne me paraît pourtant pas admissible. En effet, quand on opère sur un autre conducteur que le verre à tubes, par exemple sur la gomme laque, ou même sur la variété de verre qui sert à fabriquer les supports isolants des instruments d'électricité, il y a, tout aussi bien que dans le cas du verre à tubes, une couche d'air interposée entre la surface du mauvais conducteur et les anneaux métalliques qui le mettent en rapport avec le reste du circuit, et cependant la résistance totale est alors, comme nous l'avons vu, proportionnelle à la longueur du cylindre compris entre les anneaux ; il n'y a pas par conséquent de résistance extérieure appréciable, car s'il y en avait une, la résistance totale se composerait de deux termes, d'un terme constant représentant la résistance extérieure, et d'un terme proportionnel à la longueur du cylindre qui représenterait la résistance intérieure : il me paraît donc impossible d'expliquer les faits observés, sans faire intervenir la propriété nouvelle à laquelle je donne le nom de conductibilité *extérieure*.

33. Lorsqu'on admet l'existence de cette propriété, il est facile d'apercevoir d'avance quelle influence la largeur des anneaux doit exercer sur la grandeur du flux propagé ; dans le cas du verre à tubes, où la résistance est exclusivement extérieure, il paraît évident à priori que le flux doit augmenter avec la surface des anneaux qui le transmettent; dans le cas au contraire de la gomme laque et des autres substances dont la conductibilité extérieure est infinie ou du moins très-grande, la largeur des anneaux doit être complé-

tement indifférente. C'est en effet de cette façon que les choses se passent; je le constate de la manière suivante :

Sur les deux extrémités d'un tube, *fig.* 7, je place deux anneaux de fil de fer fin *a*, *a*, et tout près de ces anneaux, deux autres anneaux formés de larges rubans d'étain *b*, *b*; je mets d'abord les anneaux de fil de fer en communication l'un avec l'électroscope à cadran, l'autre avec le sol, en laissant de côté les anneaux d'étain, et je détermine la résistance du tube par la méthode des durées d'écoulement; cela fait, je mets simultanément en communication avec l'électroscope l'un des anneaux de fil de fer et l'anneau d'étain voisin de celui-ci; je mets en même temps l'autre anneau de fil de fer et l'autre anneau d'étain en communication avec le sol, et je détermine de nouveau la résistance du tube : cette seconde résistance est toujours plus petite que la première et d'ordinaire beaucoup plus petite.

Si l'on répète les mêmes expériences sur un bâton de gomme laque ou sur une baguette de verre appartenant à la variété dont on se sert pour fabriquer les tiges isolantes des appareils, on trouve que la résistance est toujours exactement la même de quelque manière que les communications soient établies.

On pourra remarquer que je compare la résistance de l'anneau en fil de fer à la résistance d'un anneau double qui se compose de cet anneau en fil de fer d'abord, puis d'un autre anneau en étain. Il est nécessaire de procéder ainsi, pour que les résultats ne présentent aucune incertitude. Si l'on se bornait à comparer la résistance de l'anneau en fil de fer à la résistance de l'anneau d'étain, on trouverait en général que la première est plus grande que la seconde. Mais le contraire cependant pourrait arriver, si par hasard les portions de tube correspondant au fil de fer et au ruban d'étain se trouvaient dans des états hygrométriques très-différents.

34. Lorsqu'il s'agit de la propagation de la chaleur, on

sait que la conductibilité extérieure des corps varie avec l'état de leur surface ; il en est de même de la conductibilité extérieure électrique : il suffit de frotter un tube pour modifier considérablement sa résistance extérieure. Si l'on prend par une de ses extrémités A un tube ACB dont la partie moyenne C ait été préalablement frottée avec une étoffe de laine et qu'on touche avec l'extrémité libre B la tige d'un électroscope chargé d'avance, on décharge presque instantanément cet appareil comme si le tube n'eût pas été frotté ; mais si l'électroscope chargé de nouveau est mis en contact avec la portion du tube qui a été frottée préalablement, l'électricité ne s'écoule plus qu'avec lenteur. Ainsi la résistance extérieure est considérablement augmentée par le frottement, et cependant la conductibilité intérieure n'est pas modifiée, puisque l'électricité continue à parcourir le tube de B en A avec la plus grande facilité. On ne peut expliquer ces faits en disant que le frottement de la laine électrise la partie moyenne du tube, car j'ai constaté d'abord que cette partie ne conservait pas après le frottement de trace appréciable d'électricité ; en second lieu, si le tube était électrisé et que l'électricité résidant en C pût arrêter celle qui vient de l'électroscope, elle lui barrerait le passage dans tous les cas, aussi bien quand le contact est établi sur l'extrémité B que quand il est établi sur la partie C qui a été frottée. Enfin si l'on admettait que le tube, après avoir été frotté, reste chargé d'électricité vitrée, cette charge pourrait faire obstacle au passage de l'électricité venant de l'électroscope, quand celle-ci est elle-même vitrée ; mais lorsque l'électroscope est chargé d'électricité résineuse, l'électricité vitrée qui pourrait se trouver sur le tube ne ferait qu'accélérer la décharge de l'instrument ; or j'ai constaté que les résultats sont toujours les mêmes, quelle que soit l'électricité communiquée à l'électroscope ; il me paraît donc impossible d'imputer les faits observés à une autre cause qu'à une variation de la conductibilité extérieure.

35. La théorie des deux conductibilités me paraît encore justifiée par les expériences suivantes: Si l'on prend avec la main nue un tube de verre et qu'on s'en serve pour frotter la tige en cuivre d'un électroscope à l'état naturel, l'électroscope reçoit une charge d'électricité résineuse qu'il conserve quand le tube vient à être éloigné; celui-ci ne présente pas de traces d'électricité vitrée. Ces faits s'expliquent aisément à mon point de vue : le tube ne conserve pas d'électricité vitrée, parce que, sa conductibilité intérieure étant très-grande, cette électricité peut s'écouler dans le sol; mais l'électroscope reste chargé d'électricité résineuse, parce que la résistance extérieure du tube lui fait obstacle et ne lui permet de s'écouler que lentement.

Si, au lieu de tenir le tube à la main nue, on le fixe à l'extrémité d'un manche isolant, il devient facile de l'électriser en le frottant avec une étoffe de laine; alors si on le met en contact avec un électroscope à l'état naturel, on voit cet instrument se charger lentement et graduellement et la charge persiste quand on éloigne le tube : la charge se fait lentement, parce qu'il y a une résistance au passage; mais elle peut se faire sans qu'on déplace le point de contact, parce que l'électricité se meut sans difficulté d'un bout à l'autre du tube.

Si au contraire on électrise un bâton de gomme laque et qu'on touche un électroscope avec ce bâton, on n'obtient pas de charge persistante appréciable, à moins que la tension de la gomme laque ne soit très-forte, parce que, la conductibilité intérieure étant à peu près nulle, l'électroscope reçoit exclusivement l'électricité des points qui le touchent; mais si l'on fait glisser contre la tige de l'électroscope le bâton électrisé, on obtient aisément une charge permanente, parce que, la conductibilité extérieure étant très-grande, les points successivement touchés peuvent céder instantanément l'électricité qu'ils possèdent.

Bien que la propriété à laquelle je donne le nom de *ré-*

sistance extérieure, n'ait été reconnue jusqu'à présent que dans une seule substance, j'ai cru devoir l'étudier avec soin, parce que le fait de l'existence de deux conductibilités électriques semble fournir un nouveau rapprochement entre la théorie de la chaleur et celle de l'électricité.

§ III. — Courants dérivés.

36. Nous allons maintenant rechercher la loi qui règle les flux d'électricité dans le cas où deux réservoirs maintenus à des tensions différentes sont mis en communication par le moyen de plusieurs fils de coton ; cette loi ne diffère pas au fond de celle qui sert à déterminer l'intensité des courants dérivés proprement dits : mais lorsqu'il s'agit du mouvement lent transmis par un système de fils de coton, elle peut être présentée d'une façon particulière qui la rend évidente à priori ; on peut en effet l'énoncer en disant que le flux qui s'écoule le long d'un fil déterminé, a la même valeur que si les autres communications n'existaient pas. Or il ne paraît pas possible qu'il en soit autrement, du moment que l'on admet que les tensions des réservoirs auxquels les fils aboutissent sont invariables. Il est facile d'ailleurs de faire voir que le principe qui vient d'être formulé conduit nécessairement à la loi connue des courants dérivés. Considérons en effet le cas le plus simple, celui de deux fils dont les résistances individuelles sont R et r, et appelons ρ la résistance du système des deux fils. Puisque par définition la résistance est réciproquement proportionnelle au flux, les flux d'électricité transmis par chacun des deux fils auront pour valeurs

$$\frac{k}{\mathrm{R}} \quad \text{et} \quad \frac{k}{r},$$

k étant un coefficient constant, et le flux propagé par le système des deux fils sera

$$\frac{k}{\rho}.$$

d'après le principe admis; on aura par conséquent

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} + \frac{1}{r},$$

c'est la formule connue des courants dérivés pour le cas que j'ai envisagé.

37. Bien que les considérations qui précèdent ne permettent guère de douter que la loi représentée par cette formule ne soit parfaitement applicable au mouvement lent transmis par les fils de coton, je l'ai soumise à un très-grand nombre de vérifications. J'en vais citer quelques-unes. D'abord l'expérience que j'ai décrite dans le premier chapitre (n° 9) et qui m'a servi à établir la loi de la longueur, peut être considérée aussi comme une démonstration du principe que j'ai posé tout à l'heure; en effet, il résulte de cette expérience que deux fils de longueur double transmettent exactement la même quantité qu'un seul fil de longueur simple; or si nous supposons la loi de la longueur déjà établie (et nous pouvons l'établir par la méthode des durées d'écoulement sans nous appuyer sur l'expérience dont nous parlons en ce moment), nous savons que chacun des fils de longueur double transmettrait, s'il était seul, la moitié du flux que transmet le fil de longueur simple. Le système des deux fils réunis transmet donc une quantité d'électricité double de celle que transmettrait chacun des fils pris à part. C'est ce qui doit en effet arriver d'après la loi qu'il s'agit de vérifier.

38. Voici une autre expérience qui a été exécutée sur deux fils fins de $0^m,60$ de longueur; ces fils, bien que provenant de la même bobine, jouissaient de conductibilités fort différentes. J'ai déterminé les résistances individuelles de chacun d'eux, puis la résistance du système formé de la réunion des deux fils disposés parallèlement, en employant la méthode des durées d'écoulement; la tension de la source variant dans toutes les expériences de 20 à 15 degrés, j'ai

obtenu les durées d'écoulement ci-après :

	Fil n° 1.	Fil n° 2.	Les 2 fils ensemble.
Durées en secondes	75^s	214^s	57^s
Durées en secondes	77^s	216^s	56^s
Moyennes....	76^s	215^s	56,5

Les résistances individuelles des deux fils étant 76 et 215, la résistance du système devrait être, d'après la formule établie ci-dessus (n° 36),

$$\rho = \frac{Rr}{R+r} = \frac{76 \times 215}{215+76} = 56^s,15.$$

L'observation a donné 56,5 ; l'écart est de $\frac{1}{160}$ seulement.

Je prends la durée d'écoulement comme mesure de la résistance, parce que l'action de l'air sur les appareils dans les circonstances où les observations ont été faites, était tout à fait insignifiante. J'ai constaté que, pour faire varier la tension de l'électroscope de 20 à 15 degrés lorsque toute communication avec le sol était supprimée, il fallait 76 minutes ou 4560 secondes ; d'après cela les résistances des fils n° 1 et n° 2 seraient, en les calculant rigoureusement de la manière que j'ai indiquée n° 5, 77,2 et 225,6, et la résistance du système serait 57,2 ; or cette résistance, déterminée par la formule

$$\rho = \frac{Rr}{R+r},$$

devrait être

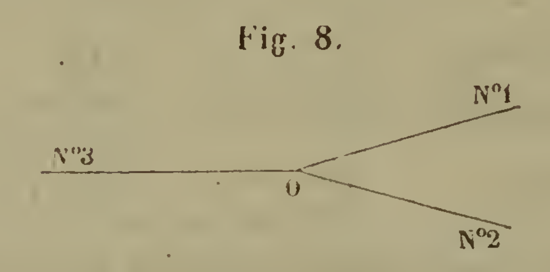
$$\frac{77,2 \times 225,6}{225,6 + 77,2} = 57,5,$$

l'écart $\frac{1}{191}$ serait toujours extrêmement petit.

39. Je citerai encore les résultats obtenus en employant un conducteur bifurqué. Pour former ce conducteur, j'ai

réuni trois fils, n°s 1, 2 et 3, et les ai disposés de manière à figurer une espèce de Y, *fig.* 8 :

Fig. 8.



Le fil n° 3 a été mis en communication avec l'électroscope à cadran par son extrémité libre; les extrémités des fils n°s 1 et 2 ont été mises en rapport avec le sol, on a déterminé les durées d'écoulement correspondant à la variation de tension 19 — 17 degrés, et ces durées ont été en moyenne

Pour le fil n° 1..........	38 secondes,
Pour le fil n° 2..........	38 secondes,
Pour le fil n° 3..........	40 secondes,
Pour le système des trois fils	58 secondes.

La résistance du système devant être, d'après la loi des courants dérivés, $40 + \frac{38}{2} = 59$, l'accord entre la théorie et l'observation est, comme on le voit, très-satisfaisant.

Dans l'expérience qui précède, le système conducteur communiquait, comme je l'ai dit, avec l'électroscope par le fil simple n° 3 ; j'ai renversé cette position, c'est-à-dire que j'ai mis le fil n° 3 en rapport avec le sol, et les fils n°s 1 et 2 en rapport avec l'électroscope ; j'ai trouvé que dans cette nouvelle position la durée d'écoulement et par conséquent la résistance du système restaient les mêmes, ainsi que cela devait être. Il faut toutefois remarquer que, pour obtenir ce résultat, il est indispensable de faire varier très-lentement la tension de la source; si cette condition n'était pas remplie, la méthode d'expérimentation se trouverait en défaut, comme je l'ai déjà expliqué; la distribution des tensions ne serait plus celle qui convient à l'état permanent,

et la durée d'écoulement pourrait être beaucoup plus grande dans la deuxième position que dans la première.

40. Il est aisé de reconnaître que, d'après la théorie d'Ohm, la tension du point de bifurcation n'est pas la même dans les deux positions du système ; si nous supposons, pour plus de simplicité, que les résistances individuelles des trois fils soient égales entre elles, la tension du point de bifurcation doit être égale aux $\frac{2}{3}$ de la tension de la source, quand c'est la partie bifurquée qui communique avec l'électroscope ; quand au contraire cette partie communique avec le sol, la tension du point de bifurcation doit être égale au tiers seulement de la tension de la source. On voit donc que, suivant la position du conducteur, la tension du point O doit varier du simple au double. Pour vérifier s'il en est ainsi, j'ai pris un petit électroscope à feuilles d'or et je l'ai fait communiquer avec le point de bifurcation dans l'une et l'autre position du système ; j'ai trouvé que l'écartement des feuilles d'or était (à leurs extrémités) 23 millimètres dans un cas et 12 dans l'autre. Je me suis assuré ensuite, en procédant comme je l'ai indiqué ailleurs (n° 22), que les tensions correspondant à ces indications étaient entre elles dans le rapport de 2 à 1 ; on voit que lorsqu'il s'agit du mouvement électrique transmis par des fils de coton, les relations établies par Ohm entre les tensions et les flux transmis existent effectivement. C'est en cela que réside principalement l'intérêt des recherches dont je rends compte ici.

41. Nous avons dit plus haut que la résistance particulière qui se produit au contact d'un tube de verre et d'un anneau de métal est soumise aux mêmes lois que les résistances intérieures ordinaires. La loi des courants dérivés doit donc être applicable à cette résistance extérieure du verre à tubes. J'ai vérifié le fait de la manière suivante :

J'ai pris deux tubes AB, A'B', *fig.* 9, munis d'anneaux en fils de fer fin, et j'ai déterminé d'abord les résistances individuelles de chaque tube, puis la résistance des deux tubes

réunis. Pour obtenir la résistance particulière de l'un des tubes, de AB par exemple, j'ai mis l'un des anneaux A en communication avec l'électroscope à cadran, et l'autre anneau B en communication avec le sol, et j'ai déterminé à la manière ordinaire la durée d'écoulement. Cette durée, comme nous l'avons vu, représente à proprement parler la somme des résistances qui se produisent au contact du tube et des deux anneaux A et B. Pour obtenir la résistance des deux tubes réunis, les deux anneaux A et A′ ont été mis simultanément en communication avec l'électroscope, et les deux anneaux B et B′ en communication avec le sol. Voici maintenant les nombres obtenus :

		Durée d'écoulement.
Pour les deux tubes réunis. 1re observation.		39 secondes
Pour l'un des tubes	74	
Pour l'autre tube	76	
Pour les deux tubes réunis. 2e observation.		38 secondes
Moyenne.....		$38\frac{1}{2}$ secondes

La durée d'écoulement correspondant au système des deux tubes eût dû être environ $37\frac{1}{2}$ secondes d'après la loi des courants dérivés : cette loi se trouve donc vérifiée d'une manière satisfaisante.

§ IV. — Loi relative a la tension de la source.

42. D'après la théorie d'Ohm, le flux d'électricité qui parcourt dans l'état permanent un conducteur homogène de longueur déterminée est proportionnel à la différence des tensions qui correspondent aux deux extrémités de ce conducteur ; si l'une de ces extrémités est en communication avec la terre, le flux est proportionnel à la tension (supposée constante) de l'autre extrémité. Pour reconnaître si cette loi est applicable au mouvement lent qui se transmet le long d'un fil de coton, j'ai eu recours à une méthode un peu détournée, mais qui conduit pourtant très-simplement au

résultat cherché. Voici le principe sur lequel repose cette méthode.

Considérons un conducteur isolé et supposons d'abord qu'après lui avoir communiqué une certaine tension T_0, on le touche en un point déterminé avec un plan d'épreuve donné et qu'on constate la tension T_1 qu'il conserve après ce contact. Supposons ensuite que dans une seconde expérience le même conducteur, mis en communication avec le sol par le moyen d'un fil de coton, soit ramené à la même tension T_0, puis abandonné à lui-même ; cette tension diminuera graduellement par suite de l'écoulement qui s'établit le long du fil ; elle finira par prendre la valeur T_1 au bout d'un temps convenable t, et il est aisé de reconnaître que ce temps t sera toujours le même quelle que soit la tension initiale T_0, si l'on admet que le flux d'électricité est proportionnel à la tension. Imaginons en effet que l'on double la valeur de T_0, la quantité d'électricité enlevée par le plan d'épreuve dans la première expérience sera doublée, et comme c'est cette même quantité qui dans la deuxième expérience s'échappe le long du fil de coton, la durée de l'écoulement serait évidemment deux fois plus grande si le flux d'électricité restait le même dans l'unité de temps. Mais, d'après l'hypothèse admise, la valeur du flux est elle-même doublée ; la durée d'écoulement ne doit donc pas changer ; car une quantité d'électricité double, s'échappant avec une vitesse double, doit mettre le même temps à s'écouler qu'une quantité simple se mouvant avec une vitesse simple.

Il résulte de cette observation que si d'une part on compte le temps t nécessaire pour que la tension varie de T_0 à T_n, lorsque le conducteur communique avec le sol par l'intermédiaire d'un fil de coton, et que de l'autre on cherche combien de fois il faut toucher le même conducteur isolé avec un plan d'épreuve pour faire varier sa tension de T_0 à T_n, le rapport entre le temps t et le nombre des contacts n sera toujours le même, quelles que soient les valeurs des tensions

limites T_0 et T_n, pourvu qu'on admette que le flux électrique qui se propage en un instant donné soit effectivement proportionnel à la tension qui appartient à cet instant; car si nous appelons T_1, T_2, T_3, etc., les tensions successives que prend le conducteur après le 1er, le 2e, le 3e, etc., contact du plan d'épreuve, il résulte de ce qui a été dit tout à l'heure que, dans l'expérience où l'électricité s'écoule librement le long du fil de coton, il faut exactement le même temps pour passer de T_0 à T_1 que pour passer de T_1 à T_2, que pour passer de T_2 à T_3, et ainsi de suite; par conséquent le temps t nécessaire pour que la tension varie de T_0 à T_n est égal à n fois le temps qu'il faut pour la faire varier de T_0 à T_1; t est donc proportionnel à n.

43. Le principe que je viens de démontrer peut être établi plus simplement au moyen du calcul suivant. Si l'on appelle θ le rapport constant qui existe entre la diminution de tension qu'amène le contact du plan d'épreuve et la tension existant au moment de ce contact, il est clair que l'on aura

$$T_1 = T_0(1-\theta), \quad T_2 = T_0(1-\theta)^2, \quad \ldots, \quad T_n = T_0(1-\theta)^n,$$

et par conséquent

$$\log\left(\frac{T_n}{T_0}\right) = n \log(1-\theta).$$

θ étant une fraction invariable pour un conducteur et un plan d'épreuve donnés, $\log(1-\theta)$ est une quantité constante et par conséquent le nombre de contacts n est proportionnel au logarithme du quotient $\frac{T_n}{T_0}$.

Maintenant appelons T la tension qui existe au bout du temps t, et admettons que le flux d'électricité qui à partir du temps t s'écoulerait dans l'unité de temps si la tension restait constante et égale à T, soit proportionnel à cette

tension, nous aurons

$$\frac{dT}{dt} = kT \quad \text{ou} \quad \frac{dT}{T} = kdt,$$

en désignant par k une constante, et par conséquent

$$t = \frac{1}{k} \log T + \text{const}, \quad t = \frac{1}{k} \log \left(\frac{T_n}{T_0}\right),$$

la durée d'écoulement est aussi proportionnelle au logarithme du quotient $\frac{T_n}{T_0}$; les quantités t et n sont donc proportionnelles l'une à l'autre.

44. Je vais rapporter l'une des expériences de vérification au moyen desquelles j'ai constaté que cette proportionnalité existe effectivement. L'électroscope à cadran ayant été électrisé et amené à la tension 25, je l'ai déchargé d'abord au moyen d'un petit plan d'épreuve : pour cela, je mets l'électroscope en contact avec le plan d'épreuve, j'enlève ce plan d'épreuve et le remets à l'état naturel; je touche de nouveau l'électroscope, et ainsi de suite ; en continuant cette manœuvre, je diminue graduellement la tension de l'appareil et je parviens à amener successivement devant les différents fils du cadran l'extrémité de la feuille d'or que je vise; j'ai noté les nombres de contacts nécessaires pour franchir les intervalles (25 — 19), (19 — 15), (15 — 10); ces nombres sont indiqués dans le tableau suivant :

	INTERVALLES.		
	(25 — 19)	(19 — 15)	(15 — 10)
1re expérience........	34	23	63 contacts.
2e expérience........	34	23	62
3e expérience........	34	23	62
Moyennes.....	34	23	62,3

Après avoir fait cette détermination, j'ai mis l'électroscope en communication avec le sol au moyen d'un gros fil de coton (n° 70 du commerce) dont la longueur était de $0^m,25$ seulement, et j'ai cherché quelles étaient les *durées d'écoulement* correspondant aux mêmes intervalles (25—19), (19 — 15), (15 — 10). J'ai obtenu ainsi les résultats qui suivent :

	INTERVALLES.		
	(25 — 19)	(19 — 15)	(15 — 10)
Durées d'écoulement..	37	25	70 secondes.
Id.........	38	25	72
Id.........	38	25	72
Moyennes.....	37,6	25	71,3

On conçoit la nécessité d'employer dans cette expérience un fil gros et surtout court; la tension de la source variant de 25 à 10 degrés, la charge du fil conducteur subit nécessairement une variation notable pendant la durée de l'expérience, et pour que la distribution des tensions puisse toujours être représentée sans erreur sensible par une ligne droite, il faut que la tension de la source varie lentement et que le fil conducteur soit court.

D'après la loi de proportionnalité qu'il s'agit de vérifier, l'on devrait avoir

$$34:37,6::23:x = 25,4,$$
$$34:37,6::62,3:x = 68,8.$$

L'expérience a donné 25 et 71,3 au lieu de 25,4 et 68,8; l'écart est de $\frac{1}{62}$ seulement pour le premier intervalle, et de $\frac{1}{28}$ pour le second.

On peut donc regarder comme établi que le nombre de contacts nécessaire pour franchir un intervalle déterminé est proportionnel à la durée d'écoulement qui correspond au même intervalle, et par suite que le flux d'électricité transmis au moyen d'un fil de coton est proportionnel à la tension actuelle de la source.

On peut démontrer cette loi d'une manière plus directe par la méthode des décharges. Supposons que dans une première expérience on mette l'électroscope à décharges en communication avec l'électroscope à cadran au moyen de deux fils égaux et parallèles d'une longueur déterminée, et qu'on compte le nombre de décharges obtenues dans un temps donné, 3 minutes par exemple, l'électroscope à cadran étant maintenu à une tension déterminée T. Supposons ensuite que dans une deuxième expérience on établisse la communication entre les deux électroscopes, au moyen seulement de l'un des deux fils employés dans la première, et qu'on compte le nombre de décharges produites en 3 minutes, en maintenant cette fois l'électroscope à cadran à la tension 2 T; il est clair que le nombre des décharges sera le même dans les deux expériences si le flux d'électricité est proportionnel à la tension de la source, puisque nous savons qu'il est aussi proportionnel au nombre des fils employés.

Le raisonnement qui précède suppose implicitement que la tension moyenne θ de l'électroscope à décharges peut être considérée comme nulle; car si cette tension n'était pas négligeable, les deux flux transmis dans les conditions qui viennent d'être indiquées cesseraient d'être égaux, puisqu'ils seraient proportionnels, le premier à $(2\,T - 2\theta)$ et le second à $(2\,T - \theta)$; mais lorsque la tension T de la source est un peu considérable, il est permis de considérer comme nulle la tension θ toujours très-petite.

A la vérité, j'ai dit précédemment (n° 12) que, pour se mettre à l'abri de l'action perturbatrice de l'air ambiant,

il ne fallait jamais employer que des sources électriques de faible tension. Mais on peut s'écarter jusqu'à un certain point de cette règle générale dans le cas particulier des expériences dont il est question en ce moment ; il est facile en effet de reconnaître que le résultat définitif de ces expériences n'est pas modifié quand l'action de l'air cesse d'être négligeable. En effet, quand on emploie simultanément deux fils, l'action de l'air se trouverait doublée si la tension moyenne restait la même que dans le cas où l'on emploie un fil seulement, puisque la surface exposée à l'action de l'air se trouve elle-même doublée ; mais la tension de la source étant deux fois plus petite dans le premier cas que dans le second, la tension moyenne de l'électricité distribuée sur le conducteur est, approximativement au moins, deux fois plus petite aussi ; la perte résultant de l'action de l'air serait donc deux fois moindre si la surface restait la même; la diminution de tension compense en définitive l'accroissement de surface et par conséquent l'action de l'air est la même dans les deux cas ; il en résulte que les deux flux d'électricité transmis par les deux systèmes de conducteurs restent égaux, même quand l'action de l'air devient sensible.

La seule difficulté que présentent dans la pratique les expériences dont nous nous occupons, consiste dans la graduation de l'électroscope à cadran. Il faut en effet, pour réaliser ces expériences, que l'on détermine deux positions des feuilles d'or, qui correspondent à des tensions ayant entre elles le rapport de 1 à 2. J'ai eu recours, pour cette détermination à une méthode qui a déjà été indiquée plus haut (n° 22). J'ai construit deux électroscopes parfaitement identiques; j'ai électrisé l'un des deux et l'ai chargé de manière à amener la feuille d'or visée devant l'un des fils du cadran. Cela fait, j'ai mis en contact les boutons des deux électroscopes de manière que l'électricité pût se partager également entre les deux instruments ; la tension du pre-

mier électroscope se trouvant ainsi réduite à moitié, j'ai fixé la position nouvelle de la feuille d'or en faisant passer un fil de repère devant sa pointe inférieure. L'instrument étant gradué de cette manière, je m'en suis servi pour exécuter les expériences indiquées ci-dessus et j'ai obtenu les résultats suivants :

	DÉSIGNATION des communications.	TENSION.	NOMBRE DE DÉCHARGES en 3 minutes.	
1re expérience.	Un seul fil, n° 1.	Double.	121	
2e...........	Les deux fils à la fois.	Simple.		130
3e...........	Un seul fil, n° 2.	Double.	131	
4e...........	Les deux fils à la fois.	Simple.		131
5e...........	Un seul fil, n° 1.	Double.	121	
6e...........	Les deux fils à la fois.	Simple.		125
7e...........	Un seul fil, n° 2.	Double.	127	
		Moyennes.....	125	128,6

Le nombre des décharges est le même à $\frac{1}{35}$ près pour l'une et pour l'autre combinaison. Le flux croît par conséquent dans le même rapport que la tension.

46. Comme je l'ai annoncé dans le § II (n° 32), la loi des tensions est applicable à l'espèce particulière de résistance que présente le verre à tubes ; voici comment j'ai mis ce fait en évidence : J'ai pris plusieurs tubes de verre munis d'anneaux en fils de fer fin et je les ai réunis bout à bout de manière à former une chaîne moitié verre, moitié métal, *fig.* 5. Je me suis servi de cette chaîne pour établir une communication entre l'électroscope à cadran et l'électroscope à décharges dont j'ai parlé si souvent dans le cours de ce Mémoire, et j'ai compté les décharges qui se sont produites en 3 minutes de temps, 1° quand la feuille d'or de l'électroscope à cadran était maintenue en face de la division 20 ; 2° quand cette même feuille d'or était maintenue

en face de la division 8 : le nombre de décharges a été 66 dans le premier cas, 13,7 dans le second. Or, si nous admettons que la loi qu'il s'agit de vérifier soit exacte, et si nous appelons T la tension de la source correspondant à la divergence 20 des feuilles d'or, t la tension de cette même source correspondant à la divergence 8, et θ la tension moyenne de l'électroscope à décharges, il est clair que nous aurons $\frac{66}{13,7} = 4,81 = \frac{T-\theta}{t-\theta}$; mais nous pouvons déterminer par expérience le rapport $\frac{T-\theta}{t-\theta}$; il suffit pour cela de répéter les deux expériences qui viennent d'être indiquées en remplaçant la chaîne de verre et de métal par un fil de coton, car dans le cas d'un fil de coton nous avons déjà démontré que le flux transmis est proportionnel à la différence des tensions extrêmes; or l'expérience ayant été réalisée avec un fil de coton, j'ai trouvé que le nombre des décharges transmises en 3 minutes était 9 quand la tension de la source était maintenue à 8 degrés, et 43 quand cette même tension était maintenue à 20 degrés. Nous avons donc $\frac{T-\theta}{t-\theta} = \frac{43}{9} = 4,77$; en employant la chaîne verre et métal nous avons trouvé pour ce même rapport le nombre presque identique 4,81; la loi relative aux tensions peut donc s'appliquer à la résistance extérieure du verre à tubes.

§ V. — Loi de la section.

47. Il résulte des expériences d'Ohm et de M. Pouillet que l'intensité d'un courant électrique est proportionnelle à la section du conducteur qui le transmet, et il semble permis de conclure de là que l'électricité qui constitue les courants se propage à travers la masse intérieure des corps; d'un autre côté on sait depuis longtemps que l'électricité fournie par les machines ordinaires se tient exclusivement dans l'état statique à la surface des réservoirs sur lesquels

elle a été accumulée : ces deux faits, également incontestables, présentent une contradiction au moins apparente, dont personne, je crois, n'a cherché jusqu'ici à rendre compte. Cependant on peut se demander si la différence de distribution dont je viens de parler tient à ce que l'électricité des courants jouit de quelques propriétés qui n'appartiennent pas à l'électricité fournie par les machines à frottement, ou si cette différence provient tout simplement de ce que l'on considère dans un cas l'état statique et dans l'autre l'état dynamique. Pour résoudre cette question, j'ai cherché la relation qui existe entre la section du conducteur et le flux d'électricité, quand la source est une machine à frottement.

48. Mes premières expériences ont été faites sur des fils de coton; j'ai déterminé la résistance d'un système composé de plusieurs fils égaux : 1° dans le cas où ces fils étaient réunis en faisceau, et 2° dans le cas où ils étaient disposés parallèlement à quelques centimètres de distance les uns des autres. Comme je supposais que l'électricité circulait exclusivement à la surface extérieure des corps, je croyais que la juxtaposition qui a pour effet de réduire l'aire superficielle du système diminuerait en même temps le flux électrique; mais il en a été tout autrement. J'ai constaté par un grand nombre d'expériences que le flux transmis dans l'unité de temps par un système de fils est tout à fait indépendant de la position relative des fils. Je me bornerai à citer les résultats d'une expérience dans laquelle j'ai employé 9 fils fins de $0^{m},60$ longueur. Ces fils, disposés parallèlement les uns aux autres, étaient fixés par leurs extrémités à deux tringles isolées qui communiquaient l'une avec l'électroscope à cadran, l'autre avec l'électroscope à décharges; le premier de ces électroscopes étant maintenu à une tension constante, on a compté le nombre de décharges que donnait le second électroscope en 3 minutes de temps lorsque l'état permanent était établi; les

fils étaient tantôt réunis en faisceau et tantôt placés à 10 centimètres de distance les uns des autres.

Fils en faisceau.	Nombre de décharges en 3 minutes.	Fils distants.	Nombre de décharges en 3 minutes.
N° 1..........	34	N° 2	34
N° 3.........	38	N° 4	42
N° 5..........	41	N° 6.......	44
N° 7..........	40	N° 8.......	38
N° 9..........	43	N° 10......	42
N° 11.........	45	N° 12......	48
N° 13.........	49	N° 14......	48
Moyennes...	41,4		42,2

Bien que l'état de l'air et par suite la conductibilité des fils aient notablement varié pendant la durée des observations, la valeur moyenne du flux transmis a été à $\frac{1}{52}$ près la même dans le cas des fils distants et dans le cas des fils réunis en faisceau.

Nous supposons toujours que l'action de l'air sur les fils conducteurs est négligeable, ou en d'autres termes que la quantité d'électricité cédée à l'air ambiant est très-petite par rapport à la quantité qui se transmet d'un bout à l'autre des fils; quand cette condition n'est pas satisfaite, le flux peut varier très-notablement avec la position des fils, il est toujours plus grand dans le cas des fils réunis en faisceau, parce que dans ce cas la perte résultant du contact de l'air est plus petite.

49. Dans les expériences dont je viens de rendre compte, les fils de coton exercent les uns sur les autres une réaction très-marquée dont nous nous occuperons plus loin; mais, comme on le voit par les chiffres cités, cette réaction n'a pas d'influence sur le flux transmis. C'est un fait qui m'a paru très-étrange et très-important, et j'ai cherché à le

mettre bien nettement en évidence; pour cela j'ai fait une autre série d'expériences dans laquelle j'ai pris pour conducteurs des rubans de soie. Dans une de ces expériences j'ai employé un ruban de $0^m,20$ de longueur et de $0^m,08$ de largeur; je m'en suis servi pour établir une communication entre l'électroscope à cadran et le sol, et j'ai déterminé la résistance par la méthode des durées d'écoulement, dans trois conditions différentes : 1° lorsque le ruban était développé de manière à présenter une surface plane; 2° lorsqu'il était plusieurs fois roulé sur lui-même de manière à former une espèce de cylindre plein; 3° lorsqu'il était enroulé une seule fois de manière à former un sac cylindrique. La résistance a été la même dans tous les cas, bien que la charge du ruban ait varié avec la forme de la section, comme nous le verrons à la fin de ce paragraphe.

50. Les résultats que je viens d'indiquer tendent à prouver que la loi de la section établie par Ohm et par M. Pouillet pour le cas des courants proprement dits s'applique parfaitement au cas du mouvement lent qui se produit quand on laisse écouler dans le sol l'électricité développée par une machine à frottement. Toutefois, comme la constitution particulière des fils de coton et des rubans de soie pourrait jeter quelque doute sur la véritable signification des résultats obtenus, il m'a paru utile d'opérer sur des conducteurs plus homogènes, et j'ai fait en conséquence une nouvelle série d'expériences sur des colonnes cylindriques d'huiles grasses que j'ai placées dans des auges de gomme laque.

Les conductibilités des diverses espèces d'huiles grasses sont extrêmement différentes les unes des autres : ainsi les huiles d'olive et de colza sont presque complétement isolantes, tandis que l'huile d'œillette jouit d'une conductibilité très-notable. Il résulte de là qu'en réunissant dans des proportions convenables deux espèces d'huiles, l'une isolante, l'autre conductrice, on peut obtenir des mélanges qui présentent toutes sortes de conductibilités. Je n'ai pas

opéré sur un assez grand nombre d'espèces pour qu'il me soit permis d'établir une règle générale, mais il semblerait que les huiles siccatives sont celles qui conduisent le mieux l'électricité.

Pour déterminer la relation qui existe entre le flux d'électricité et la section de la colonne liquide qui le transmet, j'ai employé tour à tour la méthode des durées d'écoulement et celle des décharges, je me bornerai à rapporter ici les résultats de deux expériences.

Dans la première, j'ai employé, pour contenir les mélanges destinés à transmettre l'électricité, deux petites auges de gomme laque dont les cavités cylindriques ont une longueur commune, 10 centimètres ; les sections, de forme demi-circulaire, ont pour diamètre l'une 10, l'autre 20 millimètres. Les faces semi-circulaires des auges qui touchent les bases des colonnes liquides sont complétement revêtues de lames d'étain qui servent à mettre les cylindres d'huile en communication avec le reste de l'appareil. Chacune des auges est portée par quatre petites colonnes de gomme laque. Cette dernière disposition n'a pas pour but (comme on pourrait le penser), de rendre plus parfait l'isolement de la colonne d'huile. Bien que les auges employées n'ayent qu'une faible épaisseur, elles ne laissent pas passer une quantité appréciable d'électricité ; mais si on les posait sur un corps conducteur, tel qu'une table, les colonnes d'huile et la table séparées par une couche peu épaisse de gomme laque constitueraient de véritables condensateurs; il est indispensable pour cette raison de placer les cylindres liquides à une distance assez grande de tout corps conducteur.

Pour procéder à l'expérience, j'ai mesuré au moyen d'une pipette les quantités d'huile introduites dans chaque auge. La plus grande a reçu trois pipettes, la plus petite n'en a reçu qu'une; les longueurs des deux colonnes étant les mêmes, j'ai obtenu ainsi deux cylindres dont les sections avaient entre elles le rapport de 3 à 1. Maintenant chacune

des colonnes d'huile ayant été mise successivement en rapport d'une part avec le sol, de l'autre avec l'électroscope à cadran muni de son condensateur, j'ai déterminé les durées d'écoulement correspondant à la variation de tension (20-17) J'ai trouvé ainsi :

Pour la colonne de section 1.. 86, 89, 88, 88[s], moy. 88,33.
Pour la colonne de section 3.. 30, 30, 31, 30[s], moy. 30,25.

Le rapport de 88,33 et 30,25 n'est pas exactement celui de 3 à 1, mais la différence est de $\frac{1}{37}$ seulement, et une différence aussi petite peut être attribuée aux erreurs que comporte le procédé d'observation.

51. Pour la seconde des expériences que je veux citer, je n'ai employé qu'une seule auge, la plus grande des deux dont j'ai parlé tout à l'heure; mais je l'ai divisée en deux parties égales au moyen d'une cloison transversale métallique qui, ne remplissant pas complétement la section du cylindre, permettait au liquide de passer d'un compartiment dans l'autre et de se mettre de niveau. Deux pipettes d'huile ayant été introduite dans l'auge, j'ai mis la cloison en rapport avec l'électroscope à cadran et j'ai fait communiquer avec l'électroscope à décharge d'abord l'une, puis l'autre des extrémités de l'auge; j'ai compté dans les deux cas les décharges qui se produisaient dans un intervalle de temps de 3 minutes, l'électroscope à cadran étant constamment maintenu à la tension 20 degrés. J'ai obtenu ainsi 50 décharges avec l'une des moitiés de la colonne d'huile et 51 décharges avec l'autre moitié.

Cela constaté, j'ai versé dans l'auge deux nouvelles pipettes d'huile et j'ai changé les communications. L'électroscope à cadran a été mis en rapport avec l'une des extrémités de l'auge et l'électroscope à décharges avec l'autre extrémité, de telle façon que l'électricité fût obligée de parcourir toute la longueur du cylindre d'huile. Puis, avec

cette nouvelle disposition, j'ai compté les décharges qui s'effectuaient en 3 minutes de temps, lorsque l'électroscope à cadran était maintenu à la tension 20 degrés. J'en ai obtenu dans une première expérience 50 et dans une seconde expérience 51. Ainsi une colonne de section double et de longueur double transmet exactement le même flux d'électricité qu'une colonne de section simple et de longueur simple, et puisqu'en doublant la longueur on rend le flux deux fois plus petit, il faut bien qu'en doublant la section on le rende deux fois plus grand. *Le flux est proportionnel à la section du conducteur.*

52. On peut se rendre compte de ce fait d'une manière très-simple en admettant avec Ohm que tous les points d'une même section perpendiculaire à l'axe du cylindre conducteur sont à la même tension ; mais cette hypothèse ne peut pas entièrement se concilier avec d'autres faits d'observation que je vais faire connaître.

Nous avons vu précédemment que le flux transmis par un système de fils de coton parallèles ne varie pas avec la position des fils, qu'il reste le même lorsque les fils sont réunis en faisceau, et lorsqu'ils sont placés à plusieurs centimètres les unes des autres. Le flux ne dépend donc que de la section du système. Il n'en est pas de même de la *charge dynamique*. J'ai indiqué dans le § Ier (n° 23) le sens que j'attache à ces mots, et j'ai fait connaître le moyen que j'emploie pour mesurer la quantité qu'ils servent à désigner. Or, en faisant usage de ce procédé, j'ai trouvé que la charge dynamique d'un système composé de 10 fils parallèles était représentée par 12 décharges de mon électroscope lorsque les fils étaient à une certaine distance les uns des autres, et par 6 de ces mêmes décharges seulement quand les fils étaient réunis en faisceau. La charge dynamique peut donc varier avec la forme de la section sans que l'aire de cette section varie.

53. J'ai mis ce fait plus nettement encore en évidence en

remplaçant les fils de coton de l'expérience précédente par un ruban de soie blanche qui avait $0^{m},07$ de largeur et $0^{m},60$ de longueur. Ce ruban ayant été mis en communication avec les deux électroscopes, j'ai mesuré la charge dynamique qu'il prenait dans deux conditions différentes : 1° lorsqu'il était roulé de manière à former une espèce de cylindre de $0^{m},60$ de longueur, et 2° lorsqu'il était développé de manière à présenter une surface plane. La charge dynamique a été représentée dans le premier cas par 8 décharges de l'électroscope, et dans le second par 10 de ces mêmes décharges. Le flux correspondant à l'état permanent a été sensiblement le même dans les deux cas (il a été un peu plus petit dans le cas du ruban déroulé, mais cela tient uniquement à ce que dans les conditions de l'expérience l'action de l'air n'était pas absolument négligeable et qu'elle prenait plus d'importance dans le cas du ruban déroulé).

54. Non-seulement la charge dynamique d'un conducteur peut varier avec la forme de la section, sans que la grandeur de cette section varie, on peut ajouter que la charge dynamique dépend exclusivement, comme la charge statique, de la grandeur et de la forme de la surface extérieure du conducteur. Ce fait peut être regardé comme la conséquence d'un autre fait qui a été établi dans le § Ier. Nous avons vu en effet (n° 23) que la charge dynamique d'un conducteur cylindrique arrivé à l'état permanent est toujours la moitié de sa charge statique; or la tension moyenne correspondante à l'état dynamique étant aussi la moitié de la tension uniforme qui appartient à l'état statique, il en résulte que le nombre des molécules qui possèdent une tension électrique quelconque doit être le même dans les deux cas, et comme il paraît certain que dans l'état statique les molécules de la surface sont seules douées de tension, il doit en être de même dans l'état dynamique.

55. J'ai démontré d'ailleurs par une expérience directe

que la charge dynamique ne dépend en effet que de la surface extérieure du conducteur. J'ai roulé un ruban de soie blanche de manière à former un sac cylindrique, et j'ai déterminé la charge dynamique de ce sac, d'abord en le laissant vide, puis en plaçant à l'intérieur deux autres sacs de même dimension que le premier et tout à fait semblables. La charge dynamique a été sensiblement la même dans les deux cas; elle a été représentée dans le cas du sac simple par 7,14 décharges de l'électroscope, et dans le cas du sac triple par 7,40 décharges (ces nombres sont des moyennes), et cependant le flux correspondant à l'état dynamique a varié comme la section, c'est-à-dire comme le nombre des sacs superposés. Avec le sac simple j'ai obtenu dans l'état permanent 17 décharges en 3 minutes; j'en ai obtenu 51 avec le sac triple.

56. D'après tout ce qui précède, on voit que la charge dynamique d'un cylindre homogène n'est nullement proportionnelle à sa section; il n'est donc plus permis d'admettre d'une manière absolue cette hypothèse d'Ohm que toutes les molécules d'une même tranche perpendiculaire à l'axe sont à la même tension; il paraît au contraire démontré que les molécules de la surface possèdent seules une véritable tension, c'est-à-dire une tension susceptible de se manifester à l'extérieur par des phénomènes d'attraction ou de répulsion.

A la vérité cette conclusion n'est rigoureusement établie que pour les mauvais conducteurs sur lesquels j'ai opéré; mais dans le cas même des conducteurs métalliques qu'Ohm a exclusivement considérés, l'hypothèse d'une tension uniforme dans toute l'étendue d'une même tranche devient extrêmement douteuse. En effet, cette uniformité de tension n'a jamais été l'objet d'une vérification directe. On la déduit uniquement de la proportionnalité qui existe entre la section et la grandeur du flux; or nous venons de voir que cette proportionnalité subsiste dans le cas des mauvais con-

ducteurs et que cependant il est dans ce cas impossible d'admettre une répartition uniforme de la tension dans toute l'étendue d'une même tranche. On peut donc supposer que la même chose arrive dans le cas des bons conducteurs ; cette supposition devient même très-probable quand on considère que, d'après l'ensemble des faits, l'électricité ne paraît avoir qu'un mode unique de propagation.

Maintenant si la tension n'est pas uniforme dans toute l'étendue d'une même tranche perpendiculaire à l'axe du conducteur, comment expliquer le fait de la proportionnalité qui existe entre la grandeur du flux et l'aire de la section ? Il résulte évidemment de cette proportionnalité que toutes les molécules d'une même tranche prennent une part égale à la transmission du mouvement électrique, et si l'on admet l'hypothèse fondamentale d'Ohm (d'après laquelle le flux échangé entre deux molécules contiguës dépend de la différence de leurs tensions), il paraît indispensable d'admettre aussi que la tension est uniforme dans toute l'étendue d'une même tranche, puisque toutes les molécules d'une même tranche émettent des flux égaux. Cette dernière conclusion étant en opposition avec les faits, il devient nécessaire de modifier la théorie. Je crois qu'il suffit de lui faire subir des changements peu importants, pour écarter l'espèce de contradiction que je viens de signaler ; mais avant d'exposer mes vues sur ce sujet, il convient de faire préalablement connaître tous les résultats fournis par l'expérience ; je me bornerai donc à dire ici que je crois pouvoir rendre compte de tous les faits observés, en combinant avec l'hypothèse fondamentale d'Ohm une autre hypothèse mise en avant par M. Faraday, celle de la polarité des molécules.

Explication des fig. 1 et 2 (Pl. I).

La *fig.* 1 représente l'ensemble des appareils employés pour déterminer la résistance d'un fil de coton, lorsqu'on fait usage de la méthode des durées d'écoulement.

EEEE électroscope à double cage, dont les dispositions sont celles qu'a employées M. Pouillet ; le tiroir de la cage extérieure est rempli de chaux vive ; un vase contenant de la potasse est placé sous la cloche intérieure. La petite boule *i* est assez éloignée des feuilles d'or pour que celles-ci ne puissent l'atteindre. — *aa* est un cadran fixé sur l'une des faces de la cage extérieure; cette face est parallèle au plan dans lequel se meuvent les feuilles d'or.

AA planchette percée d'un trou O; ce trou se trouve placé sur le prolongement de la ligne qui passe par le centre du cadran et le point d'attache des feuilles d'or.

C condensateur; le plateau supérieur communique avec l'électroscope par le moyen de la tige *bb*, le plateau inférieur communique avec le sol par l'intermédiaire du fil *d*.

cc représente le fil de coton mis en expérience.

D est un support isolant qui porte à son sommet une petite tige métallique. Cette tige communique avec le sol par le moyen du fil métallique *g*.

La *fig.* 2 représente les appareils employés lorsqu'on se sert de la méthode des décharges ; ils sont en très-grande partie les mêmes que dans la *fig.* 1 et les lettres communes aux deux figures ont la même signification dans l'une et dans l'autre.

FF est un électroscope à décharges; la boule de décharge *h* communique avec le sol par le moyen du fil *f*.

RECHERCHES

Sur les proportions d'azote combiné qui peuvent se trouver dans les différentes couches du sol, soit à l'état de matières organiques, soit à l'état de matières azotées diverses, autres que les nitrates;

Par M. J. Isidore PIERRE,
Membre correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Il est admis généralement, aujourd'hui, que les matières azotées contenues dans une terre jouent un rôle important dans la puissance productive de cette terre, exercent une influence énergique sur les récoltes qui lui sont confiées.

Toute recherche, si incomplète qu'elle soit, qui paraît de nature à jeter quelque jour sur l'abondance et sur la répartition des matières azotées dans un sol donné, devra donc être enregistrée avec soin, parce qu'elle pourra fournir tôt ou tard à l'agronomie des éléments d'utiles discussions, servir de point de départ ou de contrôle à des aperçus nouveaux et à des recherches plus complètes.

C'est à ce titre que j'ai l'honneur de présenter, aujourd'hui, à l'Académie les résultats de quelques expériences sur la proportion d'azote combiné qui peut se trouver dans les différentes couches du sol, à tout autre état qu'à l'état de nitrates.

Ces expériences ont été faites sur la terre de deux champs différents, situés dans le voisinage de Caen et distants l'un de l'autre d'environ 500 à 600 mètres, dans un sol argilo-calcaire un peu siliceux, profond, où viennent parfaitement bien le trèfle, la luzerne et le sainfoin.

PREMIÈRE SÉRIE D'ANALYSES.

Un champ d'environ 2 hectares avait porté pendant deux ans un mélange de trèfle et de sainfoin, et n'avait pas reçu d'engrais directement depuis près de quatre ans. Environ un an après la destruction de la prairie artificielle, on y a pratiqué, à huit places différentes régulièrement distribuées, des trous d'environ 50 centimètres. On a pris à la bêche, dans chacun de ces trous, deux échantillons de terre d'environ 500 à 600 grammes : le premier, dans la couche supérieure correspondant aux 20 premiers centimètres; le second, au-dessous, dans la couche comprise depuis 20 jusqu'à 40 centimètres de profondeur.

On a mélangé ensemble avec soin d'une part les huit échantillons de la couche supérieure, et d'autre part les huit échantillons de la couche inférieure, afin d'obtenir, pour chacune de ces couches, un échantillon moyen qui en représentât aussi bien que possible la composition chimique.

La terre prise dans la couche supérieure, c'est-à-dire prise aussi uniformément que possible dans la couche qui s'étend depuis l'extrême surface jusqu'à 20 centimètres de profondeur, contenait, par kilogramme, $1^{gr},659$ d'azote à l'état de combinaison (non compris les nitrates).

La terre de la seconde couche, comprise entre 20 et 40 centimètres de profondeur, renfermait $1^{gr},157$ d'azote par kilogramme. Elle contenait, en outre, par kilogramme, $2^{gr},3$ de silice soluble dans les acides très-étendus.

Si nous calculons, à l'aide de ces données, la proportion d'azote combiné que renferme ainsi par hectare chacune des deux couches de terre que nous venons d'examiner, en admettant que la terre tassée qui n'a pas été labourée de l'année pèse autant que deux fois son volume d'eau, c'est-

à-dire 2000 kilogrammes le mètre cube, nous trouverons qu'une couche de terre de 10000 mètres carrés (ou 1 hectare) de superficie, sur 20 centimètres d'épaisseur, représente un volume de 2000 mètres cubes pesant 4000 kilogrammes ; par conséquent elle contiendrait 4000 fois $1^{gr},659$ ou 6636 kilogrammes d'azote. Un raisonnement et un calcul semblables nous conduiraient à reconnaître que la deuxième couche doit contenir, par hectare, 4628 kilogrammes d'azote en combinaison.

Dans les deux couches réunies, c'est-à-dire dans la couche superficielle de 40 centimètres de profondeur, le champ dont il est ici question contenait donc (sans compter les nitrates) un total de 11264 kilogrammes d'azote à divers états de combinaison.

DEUXIÈME SÉRIE D'ANALYSES.

J'ai profité de l'existence de plusieurs carrières ouvertes récemment dans un champ situé, comme le premier, dans le voisinage de Caen, à une distance d'environ 500 à 600 mètres du précédent. Le champ dans lequel se trouvaient ces carrières était en assez mauvaise façon et avait été un peu négligé depuis un ou deux ans.

J'ai pris, sur un assez grand nombre de points de chacune de ces carrières, et en procédant avec toutes les précautions possibles pour éviter le mélange des terres appartenant aux diverses couches que je me proposais d'examiner séparément, des échantillons destinés à représenter, dans les meilleures conditions, chacune de ces couches, et j'en ai fait ensuite un examen séparé dont voici les résultats :

Première couche. — Allant depuis l'extrême surface jusqu'à 25 centimètres de profondeur.

On a trouvé dans 1 kilogramme de terre brute :

Gravier et pierrailles.	34 grammes.
Terre proprement dite.	966 »

Cette dernière contenait, par kilogramme :

Carbonate de chaux..............	141 grammes.
Argile siliceuse très-ferrugineuse.....	626 »
Humus et sels divers, solubles dans l'acide azotique étendu.............	233 »
Azote combiné par kilogramme......	1^{gr},732.

Deuxième couche. — De 25 à 50 centimètres de profondeur.

L'échantillon moyen se composait, par kilogramme :

Gravier et pierrailles..............	16 grammes.
Terre proprement dite.............	984 »

Cette dernière contenait, par kilogramme :

Carbonate de chaux...............	68 grammes.
Argile siliceuse très-ferrugineuse.....	909 »
Humus et sels divers, solubles dans l'acide azotique étendu.	23 »
Azote en combinaison dans chaque kilogramme de terre................	1^{gr},008.

Troisième couche. — De 50 à 75 centimètres de profondeur.

L'échantillon moyen pris dans cette couche contenait, par kilogramme :

Gravier et pierrailles...............	91 grammes.
Terre proprement dite.............	909 »

La composition générale de cette dernière se représentait, sur 1 kilogramme de terre brute, par :

Carbonate de chaux...............	76 grammes.
Argile siliceuse très-ferrugineuse.....	906 »
Humus et sels divers, solubles dans l'acide azotique étendu............	18 »
Azote en combinaison dans chaque kilogramme de terre..............	0^{gr},7655.

Quatrième couche. — De 75 centimètres à 1 mètre de profondeur ; c'était à peu près la limite de la profondeur du sol au-dessus de la première couche de pierres plates de la carrière.

L'échantillon pris dans cette couche s'est trouvé formé, sur 1 kilogramme, de :

Graviers et pierrailles....	327 grammes.
Terre.........................	673 »

et la composition de cette dernière pouvait se représenter ainsi, pour 1 kilogramme :

Carbonate de chaux................	95 grammes.
Argile siliceuse très-ferrugineuse.....	873 »
Humus et sels divers, solubles dans l'acide azotique étendu.............	32 »

La proportion d'*azote* combiné contenue dans chaque kilogramme de cette terre s'élevait à $0^{gr},837$, c'est-à-dire qu'elle était *supérieure,* poids pour poids, à celle qu'on avait trouvée dans la terre de la couche précédente.

Comme on trouvait encore, au-dessous de cette couche, des masses irrégulières de terre disséminées sur certains points, entre les lits fendillés des pierres plates de la carrière, depuis la profondeur de 1 mètre jusqu'à celle de 2 mètres, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'en faire également l'examen.

Cette terre, abstraction faite des pierrailles, était composée de :

Carbonate de chaux très-légèrement magnésien et sels divers solubles dans les acides, avec très-petite quantité de matières organiques. .	452 grammes.
Argile siliceuse très-ferrugineuse......	548 »

Elle contenait encore, par kilogramme, $0^{gr},2865$ d'azote en combinaison. Si, comme dans la première série d'analyse, nous admettons que la terre examinée pèse 2000 kilo-

grammes le mètre cube, ce qui, à raison du tassement observé, doit être bien peu éloigné de la vérité, nous trouverons que la proportion d'azote combinée contenue dans chacune des couches pourrait être ainsi représentée sur 1 hectare :

	Azote par hectare de terre brute.	Azote par hectare de terre débarrassée de graviers et pierrailles.
1re couche jusqu'à $0^m,25$.....	8366 kil.	8660 kil.
2e couche de $0^m,25$ à $0^m,50$...	4959	5040
3e couche de $0^m,50$ à $0^m,75$..	3479	3827
4e couche de $0^m,75$ à 1 mètre.	2816	4185
Total......	19620	21712

Enfin, l'azote contenu à l'état de combinaison dans la terre disséminée entre les lits de pierres, à une profondeur comprise entre 1 et 2 mètres, représenterait encore 1433 kilogrammes par hectare, si cette terre formait à elle seule une couche de 25 centimètres d'épaisseur.

Ces résultats, considérés dans leur ensemble, nous montrent que, *sans tenir compte des nitrates* qu'elle contient, une couche de terre de 1 mètre d'épaisseur peut renfermer des masses considérables de matières azotées, destinées par la Providence à subvenir à l'entretien et au développement des récoltes à venir. Nous voyons également que les racines des plantes fourragères pivotantes, lorsqu'elles pénètrent à des profondeurs considérables, peuvent encore y trouver, en proportions assez importantes, les éléments nécessaires à leur développement.

Il est facile de comprendre, en présence de ces résultats, comment le trèfle peut, sans nuire à la fertilité des couches superficielles, trouver dans le sol pendant les deux années de sa durée les 264 kilogrammes d'azote nécessaires à la production de ses quatre coupes ; comment le sainfoin peut y trouver, tout en enrichissant par ses débris la couche céréalifère, les 335 kilogrammes d'azote dont l'analyse indique

la présence dans le produit de ses trois années d'existence; comment la luzerne, sans affamer la couche supérieure du champ qui la nourrit pendant cinq ans, peut prélever sur celui-ci, à l'état de fourrage, près de 800 kilogrammes d'azote en combinaison; comment enfin les racines de cette plante, qui cessent de se développer normalement dès que la nourriture leur fait défaut, peuvent encore trouver, à 2 mètres de profondeur, l'un des éléments que l'on s'accorde à considérer aujourd'hui comme le plus indispensable à la végétation.

A quel état de combinaison et sous quelle forme se trouvent ces 20000 kilogrammes d'azote que l'on peut trouver sur un hectare de terre, sans pénétrer à plus de 1 mètre de profondeur? C'est ce qu'il serait peut-être assez difficile de préciser dans l'état actuel de nos connaissances, malgré les travaux remarquables qui ont été publiés dans ces derniers temps.

Toutefois, si nous nous rappelons comment sont habituellement appliqués sur le sol les engrais de toute nature qui lui sont confiés, si nous nous rappelons que ces engrais sont ordinairement incorporés dans la couche supérieure, à une profondeur qui dépasse rarement 20 à 25 centimètres, nous serons obligés de reconnaître que cette masse d'azote que nous trouvons dans le sol à une plus grande profondeur, ne doit pas y avoir été introduite par l'homme directement.

La recherche de l'origine de l'azote qui se trouve actuellement en combinaison dans les couches profondes du sol est une question agronomique du plus haut intérêt, dont la solution peut avoir d'importantes conséquences pour l'avenir, et toutes les tentatives, même infructueuses, faites pour éclairer cette question capitale, méritent de fixer l'attention des agronomes.

A priori, l'on peut attribuer à trois sortes de causes principales les matières azotées disséminées actuellement dans

les couches inférieures du sol qui ne sont pas entamées par les instruments aratoires :

1°. Les matériaux constitutifs du sol primitif avant toute culture, même avant leur désagrégation, pouvaient contenir en combinaison une proportion plus ou moins importante de l'azote qui s'y trouve aujourd'hui.

2°. L'atmosphère apporte depuis des siècles un notable contingent de matières azotées de nature diverse.

3°. Enfin les engrais incorporés dans la couche *arable* ont pu céder aux couches inférieures une partie de leurs principes fertilisants.

Il me paraîtrait prématuré de chercher à faire la part exacte de chacune de ces sources dans la richesse actuelle des diverses couches successives du sol sur lequel ont porté mes analyses ; la nature chimique du sol, sa plus ou moins grande perméabilité, la nature des engrais qu'il a reçus, la succession des récoltes qu'il a produites, et une foule d'autres causes peuvent avoir exercé sur l'état actuel des choses une influence dont il est difficile de tenir un compte, même grossièrement approximatif.

Bornons-nous, pour le moment, à la constatation du fait matériel de la répartition actuelle : en examinant séparément le cas de la terre brute et celui de la même terre supposée débarrassée des graviers et pierrailles qu'elle renferme, nous trouvons, *pour la terre brute*, qu'en représentant par 100 la totalité de l'azote combiné dans la couche entière de 1 mètre, il s'en trouve :

1°. Depuis l'extrême surface jusqu'à $0^m,25$...	42,64	pour 100
2°. Depuis $0^m,25$ jusqu'à $0^m,50$	25,27	»
3°. Depuis $0^m,50$ jusqu'à $0^m,75$...........	17,73	»
4°. Depuis $0^m,75$ jusqu'à 1 mètre..........	14,36	»

Dans le second cas, c'est-à-dire en admettant que, dans chacune des couches partielles, les graviers et pierrailles fussent remplacés par des quantités égales de terre propre-

ment dite, l'aliquote imputable à chacune de ces couches partielles serait ainsi représentée :

1°. Depuis l'extrême surface jusqu'à 0m,25 ..	39,89	pour 100
2°. Depuis 0m,25 jusqu'à 0m,50	23,21	»
3°. Depuis 0m,50 jusqu'à 0m,75	17,63	»
4°. Depuis 0m,75 jusqu'à 1 mètre..........	19,27	»

Dans le premier cas, l'aliquote diminue assez rapidement, à mesure que l'on pénètre à une profondeur plus grande, et si, dans le second cas, nous voyons cette diminution se changer en une augmentation dans la dernière tranche, il ne faut pas perdre de vue que cette augmentation est plus apparente que réelle, et qu'elle correspondrait à un état de choses hypothétique, celui de la substitution de la terre à une égale quantité de gravier et de pierrailles qui ne contiennent que des traces de matières azotées.

Revenons maintenant à l'état de choses normal, et prenons la terre telle que l'expérience nous l'a donnée, avec son gravier et ses pierrailles, et étudions de plus près le décroissement de richesse en matière azotée, à mesure que nous pénétrons à une plus grande profondeur.

La proportion d'azote combiné contenue dans la deuxième tranche représente 59 pour 100 de la richesse de la première.

La proportion d'azote combiné contenue dans la troisième tranche représente 70 pour 100 de la richesse de la deuxième (accroissement du rapport 11 pour 100) ; enfin la proportion d'azote combiné contenue dans la quatrième tranche représente 81 pour 100 de la richesse de la troisième (accroissement du rapport 11 pour 100). Si l'on admettait que la totalité de l'azote provient de la partie supérieure, ces nombres indiqueraient que le passage de l'azote d'une couche à la suivante s'effectue de plus en plus facilement à mesure que la profondeur augmente, ce qui pourrait s'expliquer par une solubilité de plus en plus

grande des combinaisons dans lesquelles l'azote est engagé.

L'accroissement des nombres qui expriment ces rapports successifs présente cette singularité qu'il est constant et représenté par 11 pour 100. C'est sans doute un résultat fortuit, mais nous avons cru devoir le signaler néanmoins à l'attention des expérimentateurs qui pourront se livrer à des recherches du même genre.

Quelle que soit la partie imputable aux principes constitutifs originels du sol, quel qu'ait pu être primitivement son vieux fonds de richesse naturelle, il est difficile de ne pas admettre, en présence de ces résultats, si des recherches entreprises sur d'autres points viennent les confirmer, qu'une partie au moins, la presque totalité peut-être, de ces matières azotées a dû parvenir aux couches profondes *en descendant*, et par suite avoir eu son origine dans les couches supérieures. Mais comment et sous quelles formes s'est effectuée la transmission? Est-ce sous forme solide et dans un état de grande division, comme nous voyons quelquefois descendre successivement au-dessous de la couche entamée par les labours certains amendements pulvérulents? Est-ce sous forme liquide et en dissolution dans les eaux pluviales que ce transport se fait, soit par infiltration sous l'influence du poids du liquide, soit par imbibition capillaire successive de couche en couche? Peut-on enfin attribuer une influence notable, dans ces transports, aux radicelles qui, après avoir pénétré dans les couches inférieures du sol pendant la vie des plantes, y restent et s'y décomposent lorsque les récoltes, parvenues au terme de leur développement, sont coupées et exportées du champ qui les avait produites?

Il est vraisemblable que toutes ces causes diverses interviennent dans ce phénomène de transport, et que l'importance du rôle de chacune d'elles dépend d'une foule de circonstances trop variables pour qu'il soit facile de leur assigner individuellement la part qui leur revient.

Je m'empresse d'aller au-devant d'une objection ou plu-

tôt d'une critique que beaucoup de personnes ne manqueront pas d'adresser aux résultats que je viens d'exposer sommairement : Ces résultats n'ont-ils pas un caractère essentiellement local, qui dépend tout à la fois et de la nature du sol et de la constitution du sous-sol, qui variera encore suivant les conditions climatériques, suivant les cultures, suivant la nature et le mode d'administration des engrais, enfin suivant une foule de circonstances qui doivent en modifier beaucoup l'expression ?

J'admettrai volontiers que l'expression absolue de ces résultats ne peut avoir qu'une signification purement locale et restreinte ; mais il n'en est pas moins vrai que si des observations de cette nature se multipliaient suffisamment, il serait sans doute possible un jour d'exprimer et de formuler d'une manière générale et approximative et la loi du décroissement et les variations qu'elle peut éprouver sous l'influence d'un système donné de cultures.

Enfin, lorsqu'on établit une comparaison entre le prélèvement qu'exercent sur le sol les récoltes même les plus épuisantes, et la masse totale des matières azotées engagées en combinaison dans ce même sol, on comprend toute l'importance des recherches entreprises dans ces dernières années par des savants éminents, pour étudier les transformations successives qu'éprouvent les engrais dans la terre qui les a reçus, pour découvrir les conditions diverses de leur mise en liberté plus ou moins active au profit des récoltes que ces engrais doivent alimenter.

RÉFLEXIONS A PROPOS DU MÉMOIRE DE M. H. ROSE SUR LES DIVERS ÉTATS DE L'ACIDE SILICIQUE;

Par M. Ch. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

L'intéressant Mémoire de M. Henri Rose *sur les divers états de l'acide silicique*, publié dans l'un des derniers numéros des *Annales de Chimie et de Physique*, traite d'un sujet qui touche à la fois le chimiste et le géologue, et sur lequel je désire présenter à mon tour quelques réflexions. Mais, avant d'aborder le fond de la question, je voudrais prévenir quelque confusion qui pourrait résulter d'un passage de ce Mémoire dans lequel le savant chimiste de Berlin, en citant mes travaux, semble m'attribuer quelque part de mérite là où je n'ai nul droit d'y prétendre.

Voici ce passage (1) :

« Davy, Clarke, Stromeyer, Marcet, et d'autres chimistes étaient déjà parvenus antérieurement à opérer la fusion de l'acide silicique en une perle claire : mais, dans ces derniers temps, Gaudin et Ch. Sainte-Claire Deville sont arrivés à faire fondre en grosses gouttes et à étirer en fils des quantités considérables de quartz cristallisé, par conséquent d'acide silicique ayant une densité de 2,6. Plus tard Deville a réussi à faire fondre des quantités d'acide silicique montant à 30 grammes. »

Je désire faire observer : 1° Que je ne réclame absolument aucune part dans les procédés qui ont permis à M. Gaudin d'obtenir en peu de minutes une température extrêmement élevée : j'ai seulement emprunté, pour fondre et étirer le quartz, le coryndon, etc., les appareils et surtout le con-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 168.

cours obligeant et désintéressé de cet ingénieux expérimentateur ;

2°. Que, lorsque dans la phrase qui précède, le nom de Deville est reproduit pour la seconde fois, ce n'est pas de moi qu'il s'agit, mais bien de mon frère, M. Henri Sainte-Claire Deville qui, par des moyens différents de ceux de M. Gaudin, est parvenu, comme on sait, à se procurer des températures énormes, qu'il utilise dans de véritables opérations métallurgiques.

On me permettra, par contre, d'ajouter à l'historique de la question donné par M. Rose que c'est moi qui ai montré le premier que le *verre de quartz* possède une densité de 2,22, inférieure, par conséquent, dans la proportion de 0,17 à la densité du quartz cristallin d'où il provient.

Si j'insiste sur ce fait, c'est que je ne le considère pas comme isolé. La constatation s'en rattache pour moi à une série de recherches antérieures sur les propriétés qu'acquièrent les roches et les minéraux silicatés lorsqu'on vient à les fondre et à les refroidir brusquement, mais surtout sur les propriétés que prend un corps simple, le soufre, soumis aux mêmes conditions.

Enfin, je crois que ces singulières propriétés du quartz, du feldspath, etc., pourraient bien avoir influé sur les conditions sous l'empire desquelles s'est formé le granite, et qu'il faut, par conséquent, en tenir compte lorsqu'on discute l'origine de cette roche, comme le fait M. Rose en terminant son Mémoire.

J'ai appelé, en effet, depuis longtemps l'attention des savants sur ces phénomènes de *trempe* et sur l'anormale distribution de chaleur qui semble en résulter dans l'intérieur d'un même corps. La matière *surfondue*, en conservant plus ou moins longtemps une quantité de chaleur supérieure à celle qu'elle devrait normalement posséder, tient, quoique solide, des propriétés du liquide : mollesse et plasticité en certains cas; dans tous, structure amorphe et vi-

treuse, solubilité plus grande dans les réactifs, résistance moins considérable en général aux agents chimiques. Une autre portion (c'est la pellicule extérieure, l'enveloppe *trempée*) retient au contraire une chaleur latente trop faible, et présente des propriétés opposées.

Cette manière de voir, qu'elle soit ou non adoptée [et on pourrait citer déjà un grand nombre de faits à l'appui : les expériences si connues de M. Mitscherlich et de M. Regnault, les miennes propres (1), les recherches de M. Favre (2), etc.], est celle qui m'a conduit à découvrir le *soufre insoluble*. J'ai d'abord préparé ce corps par la trempe directe du soufre, et c'est par l'application de ce principe que j'ai été amené à penser que la *fleur de soufre*, étant obtenue dans des conditions d'extrême division et de brusque refroidissement, devait présenter le plus de surface trempée et, par conséquent, le maximum de soufre insoluble : ce que l'expérience a confirmé.

Un refroidissement lent, ou plus généralement une voie lente et successive de formation, permet, au contraire, aux molécules de s'associer dans des circonstances où chacune d'elles apporte avec elle une quantité normale de chaleur : d'où résulte un équilibre stable, au moins dans les conditions actuelles de la température. Dans le cas du soufre, par exemple, il se forme alors du *soufre octaédrique* ou *normal*, d'une densité égale à 2,07, indéfiniment stable à la température ordinaire, tandis que les deux autres, le *soufre mou* ou *vitreux* et le *soufre insoluble*, se transforment, rapidement ou avec lenteur, spontanément ou par de simples actions de contact, en régénérant le soufre octaédrique.

Pour être complet, il faut ajouter que le quatrième état, le *soufre prismatique*, soit qu'on le prépare par fusion, soit

---

(1) *Comptes rendus*, t. XXV, p. 857; t. XXVI, p. 116; t. XXXIV, p. 534 et 561, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII, p. 94.

(2) *Annales de Pharmacie*, t. XXIV, p. 344.

qu'on l'obtienne, comme je l'ai démontré le premier, par une dissolution à chaud dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, la benzine, etc., correspond à un état dans lequel les molécules, bien que possédant une quantité de chaleur supérieure à la chaleur normale, se maintiennent en équilibre un certain temps, puis se modifient brusquement au dessous d'une certaine température. Mais ce qu'il y a de curieux, c'est que cette température n'est pas constante : elle varie avec la nature du dissolvant, et probablement avec d'autres circonstances encore; de sorte que ce phénomène de transformation semble lié, non à une température fixe qu'atteindrait la substance par le refroidissement, mais bien à la quantité de chaleur qu'elle s'était assimilée dans le liquide chaud et qui l'abandonne à un certain moment. Enfin, on peut conclure de mes expériences (1), que, lorsqu'on chauffe le soufre en vase ouvert, ce corps paraît passer successivement par divers états d'équilibre, où, tantôt il retient fortement la chaleur, tantôt il l'abandonne rapidement : ce qui constitue une sorte de rotation, dont l'état prismatique, qui commence vers 109 degrés, n'est que le premier terme.

Parmi les recherches fort intéressantes que plusieurs chimistes ont entreprises récemment sur les propriétés du soufre insoluble, il y en a une qui m'a vivement frappé : elle est due à M. Cloëz. On sait que MM. Fordos et Gélis, plusieurs années après que j'eus fait connaître le soufre rendu insoluble par la trempe, ont annoncé qu'on obtient un soufre analogue, probablement identique, par précipitation chimique, par la réaction de l'eau sur le sulfure d'azote, sur le chlorure de soufre, etc. M. Cloëz, en variant les conditions de l'expérience, a produit à volonté le soufre soluble ou le soufre insoluble, et il ajoute (2) : « Ainsi il » est établi que les chlorure et bromure de soufre produi-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 110.
(2) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 486.

» sent du soufre insoluble par une décomposition rapide, » et du soufre soluble par une décomposition lente. » Confirmation évidente de ce que j'avais antérieurement énoncé.

J'en dirai autant de la curieuse expérience que M. H. Debray a fait connaître (1) et dans laquelle il reproduit *à volonté* le soufre prismatique dans le sulfure de carbone (ce à quoi nous n'étions parvenus ni M. Pasteur ni moi), pourvu que le liquide, *chauffé au moins à* 80 *degrés*, subisse un brusque refroidissement.

Sans insister davantage sur ces idées, dans lesquelles m'a de plus en plus confirmé une série d'études qui remonte au delà de quinze ans, ne pourrait-on pas en faire l'application au sujet qu'a traité M. Henri Rose dans son dernier Mémoire? Comme le remarque justement l'auteur, le fait capital est celui qui résulte du travail publié en 1846 par M. Schaffgotsch (2), à savoir que les gisements naturels de la silice présentent cette substance à deux états moléculaires fort différents. L'un, l'état cristallin, a une densité normale de 2,65; l'autre, une densité qui s'éloigne peu de 2,2. M. Rose complète très-heureusement cette notion en montrant que les affinités chimiques ne sont pas les mêmes pour ces deux variétés naturelles de silice. L'une, comprenant le quartz hyalin, le quartz compacte et le silex, résiste très-énergiquement à l'hydrate et au carbonate de potasse, qui attaquent fortement l'autre variété (opale calcinée ou non, silice déposée par les infusoires, etc.). Ce que j'avais déjà reconnu de mon côté, c'est que le *quartz vitreux* obtenu par la trempe, non-seulement n'offre, comme les variétés naturelles amorphes, qu'une densité de 2,2, mais que, comme elles, et probablement mieux qu'elles encore, il se dissout avec la plus grande facilité et à peu près entièrement dans les lessives alcalines.

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 576.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LXVIII, p. 147.

Ce dernier fait rentre de lui-même dans l'explication précédente, et il faut sans doute comparer le très-léger résidu que m'a toujours donné le quartz vitreux dans les liqueurs alcalines à celui que laisse dans le sulfure de carbone l'enveloppe extérieure des fragments de soufre mou ou même des prismes obtenus par fusion.

Quant à l'opale naturelle, comme l'ont depuis longtemps prouvé Beudant et Klaproth, elle provient évidemment de la silice gélatineuse qu'on trouve encore molle dans les trachytes altérés de la Hongrie, et dont on peut suivre le durcissement dans les tiroirs des collections. Les recherches ingénieuses d'Ebelmen ont fait reconnaître des propriétés tout à fait analogues dans la silice précipitée rapidement de ses dissolutions artificielles. « Au contraire, dit M. Rose, » l'acide silicique d'une densité plus élevée qui forme la » pierre à feu, la calcédoine et le quartz cristallisé, pour» rait provenir d'une dissolution complète d'acide silicique. » Par la *concentration lente* de cette dissolution, il pour» rait s'être produit du quartz cristallisé. »

Ainsi, dans la presque totalité des cas, on peut considérer la silice ayant la densité 2,2 comme résultant d'un refroidissement brusque ou d'une précipitation rapide (1), tandis que la silice qui présente la densité 2,65 serait constamment le produit d'actions lentes et successives.

On conçoit d'ailleurs très-bien la concomitance des deux effets : la silice gélatineuse cimentée par la silice concrétionnée, par suite, une densité intermédiaire entre les deux extrêmes.

M. H. Rose fait observer avec raison qu'aucun des quartz naturels qui présentent la densité 2,2 ne paraît devoir son état moléculaire à des phénomènes de fusion. Et comme, au

---

(1) La silice d'origine organique, comme celle des infusoires, se forme sans doute dans des conditions particulières, qu'on ne peut assimiler absolument aux actions purement inorganiques, et mérite dans tous les cas d'être étudiée à part.

contraire, le quartz fondu dans le laboratoire en petits fragments et refroidi dans l'air est toujours vitreux et doué de cette faible densité 2,2, il en conclut que le quartz des granites n'a jamais été à l'état de fusion ignée. Pour le feldspath du granite, il tire une conclusion identique de ce fait, que les opérateurs qui ont fondu ce corps n'ont jamais jusqu'ici retiré de leur creuset une substance cristalline, mais bien un verre.

Tous les géologues comprendront l'hésitation que j'éprouve à suivre l'habile chimiste dans sa discussion des origines du granite. Non pas que la question me semble, comme à lui, *pouvoir être considérée comme stérile*. Je suis, au contraire, persuadé qu'elle est aussi féconde et mérite aussi sérieusement l'attention des savants qu'aucune de celles qui se lient à l'histoire du globe que nous habitons. C'est cette importance même qui impose toute réserve à l'égard d'un problème pour lequel les éléments d'une solution satisfaisante font encore manifestement défaut.

Je ne puis cependant m'empêcher de remarquer que les conséquences précédentes ne peuvent être légitimement déduites de faits négatifs observés dans le laboratoire. J'avoue, pour ma part, que, si l'on m'eût fait ce raisonnement au moment où je traversais la lave de l'Arso sortie, en 1308, dans l'île d'Ischia et toute criblée des beaux feldspaths que tout le monde connaît, on aurait eu quelque peine à me convaincre que la nature n'a pu former de feldspath (1) par voie éruptive.

J'en dirai autant des micas du Vésuve, de ceux de la lave et des scories du lac de Laach, et, en supposant même qu'ils ne continssent pas trace de fluor, élément si variable dans les micas du granite, ni cette petite quantité d'eau dont

---

(1) Par feldspath, j'entends ici l'orthose, qui est le feldspath dominant du granite. Ce que je dis serait à plus forte raison vrai pour l'oligoclase, et surtout pour le labrador, qui se trouve si abondamment dans les laves modernes.

l'existence me paraît problématique dans la plupart des cas, j'en conclurais hardiment que, si le mica a là (et il ne peut y avoir le moindre doute pour un géologue) une origine éruptive, les micas du granite peuvent aussi avoir été formés de la même manière.

Cette sorte de fin de non-recevoir ne peut donc servir à combattre l'origine éruptive pour deux des éléments essentiels du granite. Reste le quartz; M. Rose (après plusieurs savants chimistes, et en particulier, MM. Fuchs et Bischof) oppose à son origine éruptive plusieurs objections.

La première repose encore sur les résultats négatifs du laboratoire, sur ce qu'on y a toujours obtenu par la fusion un verre et non du quartz cristallin. Mais il n'est pas nécessaire d'insister sur la différence absolue des conditions physiques auxquelles sont soumis, d'une part, quelques grammes de quartz fondu et immédiatement refroidi, et les masses de cette substance enclavées dans un bloc de granite.

Si l'on objectait que, nulle part dans la nature, même dans les filons granitiques de peu d'étendue, et présentant, par conséquent, des conditions jusqu'à un certain point comparables à celles du laboratoire, on n'a cité le quartz à l'état vitreux, on pourrait répondre que nous ignorons entièrement quelles sont les limites de stabilité du quartz à cet état. Si, comme je pense, l'état vitreux est, pour tous les corps susceptibles de l'acquérir (1), un état anormal, dans lequel les molécules sont tenues à des distances relatives trop grandes par un excès de calorique latent, chacun d'eux doit tendre à s'en éloigner pour atteindre un équilibre plus

(1) J'ai montré (*Comptes rendus*, t. XL, p. 769) que ces propriétés de *surfusibilité* par la trempe sont loin d'appartenir à tous les corps. Les métaux sur lesquels j'ai opéré (plomb, zinc, bismuth) ne l'ont pas présenté, non plus que le chlorure de sodium. Il est très-remarquable qu'un corps voisin, à certains égards, de la silice, l'alumine, en est absolument exempt. Tandis que le quartz présentait un écart maximum de densité entre l'état cristallin et l'état vitreux, le coryndon fondu et trempé avait exactement la même densité que le coryndon naturel.

stable, et qui est, en définitive, l'état cristallin. C'est ce qu'on voit très-bien pour le soufre, pour l'acide arsénieux, etc. J'ai montré que le soufre mou laissé à lui-même, tout en approchant de plus en plus du soufre octaédrique, ne l'avait point encore atteint après plusieurs années; ce que trahissaient nettement des différences de densité. Or, comme il y a des limites nécessaires à l'exactitude de l'opération elle-même, on voit qu'en prolongeant aussi longtemps qu'on voudrait l'expérience, on ne pourrait jamais affirmer que la transformation est complète. Ne pourrait-on pas concevoir que le quartz des granites, primitivement vitreux, eût subi, comme le soufre, comme l'acide arsénieux vitreux, comme les verres industriels, au bout d'un temps très-long et dans des circonstances peut-être favorables, une transformation moléculaire, qui l'aurait amené à l'état cristallin, sans lui imposer d'ailleurs, qu'on le remarque bien, aucune forme géométrique extérieure?

Les belles expériences, dans lesquelles M. de Senarmont et M. Daubrée ont reproduit de toutes pièces le quartz en petits cristaux très-nets ou en masses concrétionnées, sont bien près d'expliquer l'origine du quartz dans les filons, dans les géodes, et même dans les amas stannifères : en un mot, et pour m'appuyer sur une notion capitale introduite dans la science par M. Élie de Beaumont (1), elles expliquent la présence du quartz chaque fois qu'elle se rattache à des phénomènes d'*éruptivité à la manière du soufre*, à la limite desquels nous trouvons les eaux minérales et leurs dépôts. Mais ces expériences ne s'appliquent pas directe-

---

(1) Note sur les émanations volcaniques et métallifères. (*Bulletin de la Société Géologique de France*, 2e série, t. IV, p. 1250.) M. Bernard Cotta me paraît avoir rendu un éminent service aux personnes qui, de l'autre côté du Rhin, s'intéressent à ces questions, en donnant de ce Mémoire, vraiment fondamental dans la matière, une traduction complète. (*Gangstudien*, 4e livraison; 1850.)

ment, à mon avis, aux cas où le quartz, comme celui des granites, est une substance *éruptive à la manière des laves*. De ce que la silice obtenue par ces savants, au moyen des procédés ingénieux qu'ils ont imaginés, a toujours été cristalline, je n'ai pas besoin de montrer qu'il y aurait abus à conclure que la silice cristalline n'a pu s'être produite par une tout autre voie.

M. Fournet s'est depuis longtemps appuyé sur la surfusion possible et probable du quartz pour expliquer comment ce corps paraît, dans une foule de cas, nommément dans le granite, s'être solidifié plus tard que d'autres substances beaucoup plus fusibles que lui. M. Élie de Beaumont (1) a montré qu'en partant de faits parfaitement connus, on était amené à ne rien trouver d'exorbitant dans une pareille hypothèse. Si M. Faraday a pu, en opérant sur de petites quantités et dans des conditions relativement défavorables, retarder de près de 100 degrés la solidification du soufre qui se liquéfie déjà à 109 degrés, qu'y aurait-il d'étonnant à ce que le quartz, qui fond peut-être vers 2000 ou 2500 degrés, se fût maintenu à l'état de mollesse jusqu'à 1000 ou 1200 degrés, et cela dans des conditions que l'on doit supposer très-avantageuses? J'ajouterai que l'opinion de M. Fournet, qui n'était, lorsqu'il l'a émise, qu'une hypothèse ingénieuse, me parait avoir acquis une grande consistance depuis qu'on sait que le quartz pur est éminemment propre à faire un verre, c'est-à-dire un corps surfondu, et que c'est même jusqu'à présent la substance qui offre le plus grand écart entre les densités qu'elle possède à l'état cristallin et à l'état amorphe.

Je ne vois donc pas là encore d'objection absolue à l'origine éruptive du quartz des granites.

« Mais, dira le savant auteur que je combats, comment » pourrait-on concevoir que des minéraux qui, comme le

(1) *Loco citato*, p. 1305.

» feldspath, ne contiennent que 60 à 65 pour 100 de si-
» lice, ou comme le mica, qui est plus basique encore, se
» fussent séparés d'une masse en fusion où la silice était en
» excès. Evidemment celle-ci, qui, à cette température,
» exerce une forte action sur les bases qui entrent dans ces
» minéraux, n'aurait pas laissé cristalliser ces substances
» sans s'y combiner encore. »

Pour répondre à cette objection, il suffirait d'admettre avec M. Delafosse que la silice joue dans les minéraux qui se forment par voie ignée un rôle analogue à celui de l'eau dans les dépôts qui se font dans l'eau elle-même. Or, en pareil cas, il se sépare des hydrates définis, souvent pauvres en eau. Il y a donc là un ordre de phénomènes où les affinités trouvent des limites. Bien plus, dans ses ingénieuses expériences, M. de Senarmont a prouvé que l'élévation de la température produit toujours une tendance à la déshydratation, même dans un milieu liquide. C'est ainsi que la silice gélatineuse a entièrement perdu son eau et s'est déposée à l'état de quartz cristallin : qu'une dissolution de perchlorure de fer s'est dédoublée en acide chlorhydrique et en sesquioxyde anhydre.

Mon frère, dans ses recherches sur les phénomènes de *dissociation* (1), a cité les faits les plus curieux : l'oxygène et le potassium, non-seulement ne se combinant pas, mais ne pouvant rester unis l'un à l'autre et se séparant à une température très-élevée.

Devant des faits de ce genre, peut-on réellement s'étonner que la silice, même en fusion, ait servi comme d'*eau mère* au feldspath, en ne s'associant à ses autres éléments que dans les limites que comportaient les conditions physiques et chimiques du bain granitique?

L'une des objections qu'oppose M. Rose à l'origine éruptive du granite, repose sur les propriétés remarquables des

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLV, p. 859, et *Bibliothèque universelle de Genève*.

minéraux dits *pyrognomiques*. M. Scheerer, à qui l'on doit l'étude approfondie de ce genre de phénomènes, a parfaitement compris que ce serait en exagérer l'importance que d'en faire un argument absolu contre l'origine éruptive du granite. Aussi s'est-il borné, avec toute raison, à en conclure que la consolidation de cette roche avait dû s'opérer dans des conditions physiques particulières. Au reste, M. Rose ne semble pas non plus attribuer à cette objection, qu'il a présentée le premier, une valeur bien considérable ; car il ajoute plus loin : (1) « On peut admettre que ces minéraux,
» notamment la gadolinite, se sont produits par fusion à
» l'état d'association avec le granite, mais que, par l'action
» prolongée de l'atmosphère, de l'eau, d'une température
» élevée et par d'autres influences, ils ont changé d'état. »

Si, comme le fait observer M. Rose, une telle hypothèse n'est pas en opposition avec les idées qu'il s'efforce de faire prévaloir dans son Mémoire, il faut avouer qu'elle l'est bien moins encore avec celles que je soutiens ici.

Mais, si nous amenions à notre tour sur le terrain de la défense les partisans de l'origine neptunienne (2) du granite, comment nous expliqueraient-ils la répartition des divers éléments acides et basiques entre les micas et les feldspaths? Pourquoi il se forme à la fois deux micas? mais surtout deux minéraux feldspathiques, ayant deux formules essentiellement différentes, l'orthose et l'oligoclase? Evidemment, rien de ce qui s'accomplit sous nos yeux dans les dissolutions de nos laboratoires ne donnerait la clef de ces phénomènes naturels. Reconnaissons donc qu'il y a là

---

(1) P. 204.

(2) Je prends l'expression *origine neptunienne*, employée par M. H. Rose, et non celle d'*origine aqueuse*. Cette dernière ne peut nullement, en effet, être opposée à l'expression d'origine *plutonienne* ou *éruptive*. Je dirai plus loin que non-seulement l'eau n'est pas étrangère aux phénomènes éruptifs, mais qu'il n'y a, même actuellement, aucune éruption dans laquelle elle ne joue un rôle chimique important.

entre les divers éléments des roches un équilibre très-singulier et très-complexe, dont on pourrait en quelque sorte donner l'idée en le représentant par un certain nombre d'équations indéterminées, pour la résolution desquelles il manquerait une condition. Or, cette condition, rien n'indique jusqu'à présent que ce n'est pas l'étude de ce qui se passe dans les phénomènes de la voie ignée qui est destinée à la fournir. J'irai plus loin : je suis persuadé que c'est là, et là seulement, qu'il faut la chercher.

M. Rose recommande avec raison aux géologues de ne point avancer, sans motifs sérieux et puissants, d'hypothèses qui soient en contradiction avec les lois connues de la chimie. Mais les géologues ne sont-ils pas aussi en droit d'engager les chimistes qui veulent bien leur apporter dans ces difficiles questions le secours de leurs connaissances spéciales, à soumettre toujours les solutions qu'ils proposent au contrôle des faits naturels? Quelque ingénieuses que soient ces solutions, quelque appui qu'elles trouvent dans les expériences du laboratoire, la condition première et indispensable de leur adoption sera, pour un naturaliste, leur concordance avec les données de l'observation.

Or, il y a des analogies fondamentales qu'aucun géologue depuis Hutton ne peut se refuser à reconnaître entre le granite le plus ancien et les roches éruptives les plus modernes, les laves qui sortent de nos cheminées volcaniques.

J'en appelle à quiconque a vu par lui-même ou seulement étudié dans les descriptions une coulée du Vésuve ou de l'Etna, et les filons amphigéniques ou doléritiques de la Somma ou du Val del Bove : les dykes de trapp et de mélaphyre de l'Ecosse ou du Palatinat, l'*Elvan* du Cornwall et le porphyre quartzifère de la Saxe ou du Morvan, enfin quelques-uns des innombrables filons granitiques qui se présentent si fréquemment dans ces dernières régions et dans une foule d'autres.

Ces analogies générales de formation, dont la connaissance

est une des conquêtes de la fin du siècle dernier, n'équivalent pas, il est vrai, à une similitude absolue : aussi les éléments minéraux varient-ils d'un de ces groupes de roche à l'autre. Pour le quartz, en particulier, on n'en a pas encore cité dans une coulée de lave proprement dite ; mais il en existe dans les trachytes du Siebengebirge et du Mont-Dore : j'en ai trouvé dans les roches doléritiques de la Guadeloupe : quelques portions très-étendues de cette dernière île et de la Martinique sont recouvertes d'un limon rougeâtre, rempli d'innombrables fragments de quartz hyalin, provenant comme lui de la destruction des roches volcaniques : il y en a même à côté des labradors, dans le trachyte doléritique qui constitue le cône de la Soufrière. Et ici, comme la densité du quartz est 2,65, on ne peut lui attribuer une origine analogue à celle des opales de la Hongrie. Nous sommes ainsi arrivés de proche en proche, à la recherche du quartz, à le découvrir dans les formations les plus voisines par leur âge, par leur nature et par leur gisement, des laves qui ont coulé sous nos yeux. Il est donc impossible de ne pas établir quelque comparaison entre les conditions qui, de part et d'autre, ont présidé au développement des cristaux dont l'association constitue la roche. Surtout, lorsque nous voyons dans les laves du Vésuve prédominer un minéral, l'amphigène, comparable au quartz par son infusibilité. Or, peut-on douter qu'en pareil cas on assiste à la transformation plus ou moins rapide d'un magma fondu ou visqueux (et certainement beaucoup plus fusible, comme l'a ingénieusement remarqué M. Durocher, que le plus réfractaire des minéraux qui pourront s'en isoler) en une roche solide, presque toujours uniquement composée d'éléments cristallins. Certes, c'est un acte éruptif par excellence, car il l'est par définition. Mais, en même temps que s'échappent du volcan ces flots de *terre liquéfiée*, comme les appelle M. de Humboldt, il s'en dégage aussi

des corps d'une tout autre nature : des chlorures alcalins et métalliques, une petite quantité de sulfates et de phosphates ; puis, à divers intervalles de temps et de lieu, des acides chlorhydrique et sulfureux, des acides sulfhydrique et carbonique, mais surtout de la vapeur d'eau. Celle-ci s'élève de la lave, plusieurs années encore après sa sortie, et, pour quiconque a suivi jour par jour, pied à pied, les phénomènes chimiques d'une lave en mouvement, il ne peut y avoir aucun doute sur l'origine de cette eau. Elle faisait partie intégrante du magma comme les autres substances, et, comme elles, elle s'en sépare à un moment donné, au fur et à mesure que s'accomplit le travail intérieur de la masse incandescente (1).

M. Elie de Beaumont est, que je sache, le premier qui, dans le Mémoire que j'ai déjà cité, ait établi cette sorte de dissolution préalable de l'eau et des sels dans les laves incandescentes. Il la rapproche, avec toute raison, de certains phénomènes que l'on reproduit aisément dans les laboratoires, comme le rochage de l'argent, les expériences sur l'*état sphéroïdal* des corps, etc. On peut ajouter que les propriétés de l'obsidienne et sa transformation artificielle en ponce fournissent aussi de ce fait une preuve incontestable.

Mais ces émanations gazeuses qui accompagnent la lave ne disparaissent pas sans laisser de traces. Les réactions plus ou moins complexes qui s'établissent entre leurs éléments et ceux de la roche ou de l'atmosphère produisent les chlorures de fer, de cuivre, de cobalt, de plomb, les fers oligiste et oxydulé, le cuivre oxydé, les sulfates alca-

---

(1) Je suis très-porté à penser que les puissantes colonnes de vapeur d'eau qui déterminent les explosions qui forment comme le premier acte de toutes les grandes éruptions, ne sont que des émanations de laves gisant au-dessous, qui s'accumulent jusqu'à ce que leur force d'expansion brise l'opercule solide du cratère et le projette au loin dans les airs.

lins, le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorophosphate de chaux, qui, sans nul doute, imprègne en quantités variables toutes les laves modernes.

Lorsque, partant des phénomènes éruptifs dont nous sommes encore les témoins, on poursuit cette analogie jusqu'aux roches anciennes, jusqu'aux granites, comment ne pas admettre avec M. Élie de Beaumont l'existence des *fumerolles granitiques*, qui, en se séparant du bain primitif, ont déposé ces oxydes de fer, d'étain, de titane, ces sulfures de molybdène, ces topazes, ces tourmalines, cette même chaux phosphatée, en un mot, cette pléiade de corps remarquables que M. de Humboldt a appelés la *pénombre du granite*, et sur la formation desquels les ingénieuses expériences de M. Daubrée ont jeté un si grand jour?

Ici, à la vérité, nous retrouvons le quartz. Il est l'élément le plus habituel et le plus abondant de ces gîtes stannifères; il y constitue, pour ainsi dire, l'étoffe sur laquelle ces minéraux variés dessinent une sorte de broderie. Mais il ne peut y avoir alors aucun doute sur son origine. C'est un résultat de sécrétion. Il est le produit de réactions qui l'ont déposé moléculairement, et si, comme tout l'indique, dans ces réactions, l'eau a joué un rôle, cette eau avait fait sans doute partie intégrante du magma granitique, et s'en était séparée à l'état de fumerolle, entraînant avec elle les autres éléments volatils de ces réactions.

Il y a donc là des circonstances physiques et chimiques tout à fait singulières : il y a là aussi un élément d'explication indiqué à la fois par l'observation et par l'analogie, et dont il est impossible de ne pas tenir compte.

Si aux propriétés physiques des corps *surfusibles*, sur lesquelles seules je me suis appuyé au commencement de cet article, on ajoute cette association intime, cette sorte de combinaison qu'il n'est pas possible de nier, et qui s'effectue, sous l'influence de causes particulières et instables,

entre la matière minérale et l'eau ou les autres substances volatiles, comment croire qu'il y ait lieu de renoncer à expliquer le quartz et le feldspath des granites par des phénomènes purement éruptifs? D'ailleurs, n'y aurait-il pas un lien étroit entre ces deux ordres de faits? Cette faculté que possède un corps visqueux de s'assimiler les liquides ou les gaz, n'est-elle pas en relation avec l'assimilation anormale de chaleur qui constitue la surfusion dans ce corps visqueux lui-même? Si je ne me trompe, tant qu'on n'aura pas éclairé ces points délicats de statique moléculaire, il sera absolument impossible de rien affirmer sur la question qui nous occupe.

Avant de chercher à expliquer la formation du granite, tâchons, d'abord, de nous rendre compte de ce qui se passe sous nos yeux dans une lave qui se solidifie. Lorsqu'on saura quelque chose sur ce qui détermine le départ des éléments chimiques entre le petit nombre de minéraux qui s'y forment; lorsqu'on aura quelque soupçon du rôle que jouent, dans ce curieux phénomène, les matières qui s'échappent successivement sous forme gazeuse, il sera temps sans doute d'aborder le problème par son côté le plus complexe et le plus difficile. Alors seulement il sera permis de raisonner sans trop grandes chances d'erreur sur ce qui, aux époques les plus anciennes du globe, sous l'empire de conditions physiques peut être assez différentes de celles d'aujourd'hui, a pu amener entre les innombrables éléments solides, liquides ou gazeux dont on y retrouve la trace, l'équilibre définitif et stable d'où résulte le granite.

MÉMOIRE SUR L'EXCRÉTINE,

Nouveau principe immédiat des excréments humains;

PAR M. W. MARCET, M. D., F. R. S.,
Préparateur de Physique et Professeur de Chimie à l'hôpital Westminster.

Traduit de l'anglais, octobre 1859.

M'étant engagé en 1853 dans des recherches sur la composition des excréments humains, j'observai d'abord la présence d'une nouvelle substance douée de propriétés particulières et intéressantes que je proposai plus tard d'appeler *excrétine* (1). Sa découverte est due à la circonstance suivante : En vue d'essayer la séparation par voie de précipitation des corps gras contenus dans un extrait alcoolique de matières fécales, on y ajouta de l'eau de chaux qui amena la formation d'un précipité. Après avoir réuni ce précipité sur un filtre, et l'avoir épuisé par l'éther, je m'attendais à obtenir une solution éthérée des corps gras neutres tels qu'ils auraient existé dans la liqueur alcoolique; le résultat cependant trompa mes prévisions, car, au lieu de matières grasses, l'extrait éthéré du précipité abandonna par l'évaporation spontanée un résidu coloré, impur et contenant une substance cristalline dont les propriétés furent trouvées différentes de celles des corps gras ordinaires : cette substance était l'excrétine. Après m'être livré à beaucoup d'essais infructueux pour l'obtenir d'une manière plus facile et plus économique, afin d'examiner ses propriétés chimiques, sa composition et ses relations physiolo-

(1) Voir *Philosophical Transactions*, 1854.

giques, j'observai par hasard qu'un temps froid, lorsque le thermomètre descend au-dessous de zéro, permet d'obtenir directement l'*excrétine* cristallisée du sein de l'extrait alcoolique des fèces, et je profitai de l'hiver froid de 1855-56 pour préparer par cette méthode une quantité notable de cette matière. J'éprouvai encore beaucoup de difficultés pour l'obtenir pure, et le spécimen sur lequel j'aurais dû opérer l'examen de ses propriétés étant insuffisant, je pris le parti d'extraire une nouvelle quantité d'excrétine par la première méthode quelque peu modifiée et qui me conduisit à des résultats très-satisfaisants. Voici quel a été le procédé suivi :

Si l'évacuation présente la consistance qu'elle offre dans l'état de santé, elle est à l'instant introduite dans une allonge en verre et épuisée par l'alcool bouillant; si elle est fluide, on l'amène d'abord par une évaporation sur le bain-marie au degré de consistance des fèces solides. On trouvera très-commode de préparer l'extrait alcoolique dans un vaisseau semblable aux filtres à café où la solution liquide est séparée du résidu insoluble par le moyen de la pression atmosphérique ; cette méthode a l'avantage d'épargner beaucoup d'ennuis et de temps, d'exiger moins d'alcool et de fournir un extrait alcoolique beaucoup plus pur : le résidu doit encore être traité à plusieurs reprises par de petites quantités d'alcool jusqu'à ce qu'il ait tout à fait perdu sa consistance pâteuse. La liqueur alcoolique claire, après un repos de douze heures ou plus, est séparée par décantation d'une matière déposée qui se compose de savons de chaux et de magnésie, et de phosphates terreux ; ce depôt est jeté sur un filtre pour ne pas perdre d'extrait alcoolique. On ajoute alors à la liqueur une petite quantité d'un lait épais de chaux pure, caustique et récemment préparée ; puis on étend le mélange de son volume d'eau et le tout est enfin bien agité avec une baguette de verre. Après quelques

heures un léger précipité s'est déposé, je filtre alors tout le mélange afin de séparer la chaux précipitée, je la lave à plusieurs reprises avec de l'eau et la sèche ensuite au bain-marie. La substance sèche est détachée du filtre et introduite dans un flacon de verre sec, où on introduit de l'alcool et finalement une petite quantité d'éther, afin d'augmenter ainsi beaucoup le pouvoir dissolvant de l'alcool à l'égard de l'excrétine contenue dans la chaux précipitée. Après avoir agité le contenu du flacon à diverses reprises dans l'espace de plusieurs heures, la partie liquide est jetée sur un filtre et le résidu traité dans le flacon par une plus grande quantité d'alcool et d'éther. On filtre également cette nouvelle dissolution après plusieurs heures. Si l'on veut séparer la totalité ou du moins la plus grande partie de l'excrétine de la chaux précipitée, il est nécessaire de répéter trois ou quatre fois l'opération précédente.

La partie filtrée, ou extrait alcoolique de la chaux précipitée, doit être exposée à l'air dans une capsule ouverte et placée dans un endroit aussi froid que possible. Si la dissolution renferme une très-forte proportion d'excrétine, la substance commencera à cristalliser après un petit nombre d'heures, mais ordinairement les cristaux n'apparaissent qu'après un ou deux jours. Deux ou trois jours après que l'excrétion a commencé à se déposer, on la recueille sur un filtre et on abandonne de nouveau au repos la liqueur claire. Une nouvelle quantité de cristaux apparaîtra dans l'eau mère et on les recueillera comme les premiers; enfin on peut obtenir une troisième cristallisation dans la partie liquide. Pour purifier cette excrétine brute, on la dissout dans l'alcool bouillant, et la liqueur ainsi obtenue est additionnée de noir animal et agitée, pour être ensuite jetée sur un filtre contenant aussi du noir animal lorsqu'elle aura été fortement décolorée. On lave le filtre avec de l'alcool bouillant, et après avec de l'éther afin de dissoudre la

plus grande partie de l'excrétine retenue par le charbon, et la liqueur est soumise de nouveau à un repos de quelques jours afin de permettre à la substance de cristalliser ; si l'excrétine n'est pas encore incolore, il faut la soumettre à une nouvelle purification.

Les premiers cristaux d'excrétine qui apparaissent dans une solution alcoolique de cette substance sont très-légers et très-minces, ils flottent dans le liquide, augmentent graduellement de volume, adhèrent aux parois du vase et se groupent en petites houppes dont les fibres sont divergentes ; la partie libre des houppes flotte dans le liquide et est assez délicate pour être promptement dissoute lorsque l'on agite le vase qui les renferme. A mesure que l'alcool s'évapore, les cristaux accroissent de volume ; les faisceaux couvrent alors les parois du vase ; et remplissent bientôt l'eau mère d'un réseau de cristaux incolores aciculaires présentant une belle apparence soyeuse lorsqu'on les regarde à l'aide de la lumière transmise.

Lorsque toute l'excrétine de la solution a été déposée sous forme de cristaux, et si la liqueur mère était primitivement incolore, on décante celle-ci et on sèche la substance sous la machine pneumatique. A cause de la nature très-délicate des cristaux, on doit s'attendre à quelques difficultés dans leur examen microscopique ; ils consistent en prismes aciculaires à quatre faces, de volume très-variable, et dont les plus larges sont distinctement visibles avec un pouvoir amplifiant peu considérable.

Propriétés. — L'excrétine est insoluble dans l'eau, chaude ou froide, et lorsqu'on la met en suspension dans l'eau bouillante, elle se convertit en une masse résineuse jaunâtre flottant dans le liquide. Elle se dissout à peine dans l'alcool froid, mais est très-soluble dans l'alcool chaud. Elle se dissout très-aisément dans l'éther froid ou chaud. La réaction de sa solution alcoolique ou éthérée me sembla

légèrement alcaline dans mes premières expériences; mais à cause de l'analogie remarquable qui existe entre cette substance et la cholestérine, qui est neutre, je fus récemment conduit, pour constater l'existence de ce résultat, à répéter l'expérience sur une quantité d'excrétine plus forte que précédemment et d'une substance soigneusement purifiée par le charbon animal et lavée ensuite avec de l'eau distillée. Il fut alors très-difficile de déterminer si une solution même saturée d'excrétine dans l'alcool ou l'éther était neutre ou alcaline. Une bande de papier réactif rouge tourne à peine au bleu lorsqu'on la laisse dans une solution éthérée pendant son évaporation spontanée jusqu'à sec. Une solution alcoolique très-concentrée ne paraît pas agir sur les papiers réactifs bleu et rouge. Chauffée sur une spatule de platine, l'excrétine fond, dégage une odeur aromatique particulière, en laissant une tache brune qu'une action plus prolongée de la chaleur fait disparaître complétement : ce qui est la preuve de sa nature exclusivement organique. Les cristaux fondent entre 92 et 96 degrés centigrades ; par le refroidissement, la substance paraît acquérir une consistance résineuse, et ne laisse pas apparaître de cristaux. Elle n'est pas altérée par une des solutions bouillantes de soude ou de potasse, ou lorsqu'on la traite par des solutions étendues d'acide sulfurique et hydrochlorique. L'acide nitrique bouillant, au contraire, la décompose en donnant naissance à des fumées d'acide nitreux. L'excrétine n'est pas du tout hydroscopique ni sujette à l'altération, et peut être conservée pendant des années dans un flacon de verre bouché.

Analyse. — L'analyse chimique quantitative de l'excrétine n'était pas encore établie l'année dernière (1) à cause de la difficulté que j'avais éprouvée d'en obtenir une

---

(1) Voir *Philosophical Transactions,* 1857.

quantité suffisante pour les analyses. Elle se compose de *carbone*, *d'hydrogène*, *d'oxygène* et de *soufre*; elle ne contient pas d'eau de cristallisation. On a déterminé C,H,O, par le moyen de combustions avec le chromate de plomb, et les proportions de soufre par la méthode ordinaire, en brûlant l'excrétine avec du CO^2 BaO et AzO^5 KO. Voici les résultats de l'analyse :

	Pour 100.
C..................	80,427
H..................	13,515
S..................	2,780
O..................	3,278

N'ayant jusqu'à présent rencontré aucune substance qui se combinât avec l'excrétine, sa composition atomique a été calculée en supposant que 1 équivalent contenait 1 équivalent de soufre, ce qui conduit à la formule suivante :

$$C^{28} H^{78} SO^2.$$

En effet :

	Trouvé.	Calculé.
C...............	80,427	80,969
H...............	13,515	13,495
S...............	2,780	2,768
O...............	3,278	2,768

On observera maintenant que l'excrétine est une nouvelle substance animale, car malgré sa ressemblance avec les corps gras cristallisables, la stéarine et la margarine, elle en diffère par son point de fusion beaucoup plus élevé, en ce qu'elle reprend sa forme cristalline aussitôt après son refroidissement, en troisième lieu par son inaltérabilité en présence de la potasse et de la soude, et enfin par sa composition chimique. Elle semble étroitement liée par ses propriétés à la cholestérine; mais son point de fusion est beaucoup plus bas que celui de cette substance; elle ne

cristallise pas comme elle en tables (*fig.* 7) et ne contient pas de soufre. Pour terminer l'histoire chimique de l'excrétine, il est remarquable que dans les fèces elle est peu exposée à la décomposition spontanée, car je l'ai rencontrée dans des excréments depuis longtemps déposés (*sic*). Enfin on doit observer que la méthode décrite précédemment pour l'extraction de l'excrétine permettra de déceler son existence dans des mélanges très-complexes; ainsi j'ai pu, par ce moyen, l'extraire de quantités de matières comparativement grandes tirées du canal des lieux (*sic*) de mon laboratoire, où elle était mélangée avec de l'urine décomposée, de la poussière, du papier et autres ordures. Quant à l'état chimique que l'excrétine affecte dans les excréments humains, sa propriété de cristalliser dans leur extrait alcoolique sous l'influence du froid est une preuve positive qu'elle y existe à l'état libre, et par suite que cette substance est un *principe immédiat* du corps humain.

Les rapports physiologistes de cette substance intéressante, sa formation dans le corps, ses fonctions, son élimination, ont aussi été l'objet de recherches; mais les résultats obtenus sont très-incomplets, à cause que je n'ai réussi à constater son existence que dans les évacuations humaines, et que par suite on ne pouvait espérer de résultats bien importants d'expériences faites sur les animaux. De plus, il est extrêmement difficile de se procurer pour les recherches les intestins d'un individu en état de santé parfaite, et conséquemment j'ai été obligé à réduire ces recherches à l'examen des diverses parties du corps humain et à rechercher la composition des déjections des animaux : le sang, la rate, le foie, le tissu musculaire, la bile et l'urine furent soumis à l'analyse, mais je n'ai pu extraire l'excrétine d'aucune de ces substances. Les recherches sur le sang et la rate conduisent à la découverte de la cholestérine dans ces parties; on l'a trouvée en quantité comparativement grande dans la rate, fait intéressant au point de vue physiologique.

Une fois j'ai obtenu de la cholestérine de la bile par le même procédé.

Les déjections des animaux suivants ont été analysées, mais dans aucun cas on n'a pu déceler la présence de l'excrétine : le tigre, le léopard, le chien, le crocodile et le boa; le cheval, le mouton, le chien nourri de pain, le sanglier, l'éléphant, le singe, et enfin ceux de volaille. Les déjections de crocodile contiennent une forte proportion de cholestérine, circonstance remarquable, si l'on considère que je n'avais rencontré cette substance dans aucun autre des excréments précédemment analysés. Dans la suite de ces recherches j'ai eu l'occasion d'observer dans les déjections des animaux carnivores la présence de l'acide butyrique que je n'avais pas rencontré dans les fèces humains.

Je ne comprends rien encore à la formation de l'excrétine dans le corps humain; c'est probablement un produit des sécrétions intestinales et une forme sous laquelle le soufre libre est éliminé du corps sans subir aucun procédé d'oxydation directe.

J'ai été très-bien secondé dans ces recherches par mon préparateur, M. Frédéric Dupré, Ph. D.

RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DE LIQUIDES ILLIMITÉS;

PAR M. H. MEIDINGER.

Il y a un an et demi que M. Palagi a présenté un Mémoire à l'Académie (1), dans lequel il communiquait des observations intéressantes sur l'accroissement d'un courant

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLV, p. 775.

obtenu au moyen de morceaux de charbon et de zinc plongeant dans l'eau, quand on joignait une série de charbons ou de zincs par des fils de cuivre. Il semblait en résulter une source toute nouvelle d'électricité sans frais.

En effet, ce phénomène ne peut être prévu ou expliqu immédiatement d'après les théories connues sur la formation des courants galvaniques.

J'ai répété les expériences décrites par M. Palagi, et je les ai trouvées confirmées en général ; mais j'ai trouvé en même temps qu'en multipliant les parties successives de la chaîne, le courant ne s'augmentait qu'en petites fractions de sa force primitive entre un seul charbon et un seul zinc ; jamais non plus il ne devenait plus fort que dans le cas où l'on remplaçait la série entière de morceaux de zinc par une seule lame de zinc de même longueur et largeur que la chaîne, ce qui offrait, il est vrai, une surface de zinc beaucoup plus grande que la chaîne. Il en a été de même à l'égard de la série des charbons.

Cet arrangement de M. Palagi ne produit donc pas une nouvelle force électromotrice, mais amoindrit bien plutôt la résistance de la terre.

D'après la loi de Ohm l'intensité du courant est un quotient de la force électromotrice par la résistance entière. Lorsque cette dernière, soit le dénominateur, devient plus petite, l'intensité du courant s'accroît aussi bien que lorsque la première, soit le numérateur, devient plus grande.

La résistance d'un conducteur est en rapport direct de sa longueur et en rapport inverse de sa section. En conséquence, la résistance d'une pile s'abaisse à la moitié et l'intensité du courant augmente en proportion, quand les pôles reçoivent des dimensions doubles.

Dans un liquide dont la section est très-grande en comparaison de la distance et de l'étendue des pôles, tel que la terre, qui n'est autre chose qu'un conducteur liquide ou un électrolyte, l'électricité se répand non-seulement en ligne

droite entre les pôles, mais aussi par des lignes courbes. La résistance entière du liquide diminue alors dans la même proportion que la section moyenne du liquide parcouru par tous les courants augmente par rapport aux pôles.

Cette section moyenne n'est pas changée essentiellement en employant un pôle un peu plus grand ou un peu plus petit que le primitif; mais bien plutôt une section toute nouvelle est formée en appliquant un second pôle à une certaine distance du premier (plus cette distance est grande, plus l'effet est considérable). A mesure que la somme des deux sections moyennes devient plus grande qu'une seule section, l'intensité du courant peut augmenter.

Le fil de cuivre qui joint deux à deux les zincs ou les charbons, ne sert que comme simple conducteur d'électricité; tout autre conducteur pourrait aussi bien s'éloigner isolément de chaque morceau de zinc ou de charbon vers le dehors et s'attacher séparément au fil conducteur de ligne.

Nécessairement dans cet arrangement comme dans toutes les piles hydro-électriques il y a corrélation entre la quantité de zinc consommée et l'intensité du courant.

D'ailleurs l'avantage de la construction de M. Palagi disparaît en grande partie, quand la chaîne doit être employée pour correspondre à de très-grandes distances. Dans ce cas, la résistance du fil télégraphique est si considérable, que la résistance de la terre est infiniment petite en comparaison. Que l'on diminue encore cette résistance, en employant de très-grandes surfaces de pôles ou une chaîne de morceaux de zinc et de charbon, cette disposition n'exerce aucune influence sur l'intensité du courant. Et de fait une des expériences de M. Palagi a démontré que, sur une distance de 120 kilomètres, le télégraphe de Wheatstone pouvait être mû avec un seul charbon aussi facilement qu'avec une chaîne entière de 40 morceaux de charbon.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Par M. Adolphe WURTZ.

Sur la synthèse de l'acide salicylique; par M. H. Kolbe (1).

On sait que M. Gerland a observé, il y a six ans, que l'acide anthranilique est converti par l'acide nitreux en acide salicylique, tandis que l'isomère de l'acide anthranilique, l'acide amidobenzoïque, se transforme dans les mêmes circonstances en acide oxybenzoïque (2). Ce fait a suggéré à l'auteur la supposition que l'acide salicylique possédait une constitution analogue à celle de l'acide éthylcarbonique; ce serait d'après lui de l'acide phénylcarbonique:

Acide éthylcarbonique....... $\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2O^4$,

Acide phénylcarbonique....... $\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} C^2O^4$.

Pénétré de l'idée que l'acide salicylique est un acide monobasique et que sa constitution est exprimée par la formule précédente, l'auteur a entrepris, avec M. Lautemann, quelques expériences sur la synthèse de l'a-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 125 (nouvelle série, t. XXXVII); janvier 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLII, p. 496.

cide salicylique, expériences qui ont été couronnées de succès.

Lorsqu'on dirige un courant d'acide carbonique dans de l'hydrate de phényle (alcool phénylique) en même temps qu'on y fait dissoudre du sodium, les trois corps se combinent immédiatement pour former du salicylate de soude en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène. Le produit de la réaction étant repris par l'eau et la solution, neutralisée par l'acide chlorhydrique, étant soumise à l'ébullition, de manière à chasser l'excès d'hydrate de phényle, on obtient, par le refroidissement, une quantité considérable d'acide salicylique pur.

MM. Kolbe et Lautemann sont occupés en ce moment à préparer, par le même procédé et à l'aide des hydrates de crésyle et de thymyle, les acides homologues $\left.\begin{matrix} C^{14}H^7O \\ HO \end{matrix}\right\} . C^2O^4$ et $\left.\begin{matrix} C^{20}H^{13}O \\ HO \end{matrix}\right\} . C^2O^4$. De la même manière, ils espèrent obtenir, avec le sulfure de carbone et l'hydrate de phényle, la combinaison $\left.\begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}\right\} . C^2S^4$, qui serait l'acide phénylxanthique.

Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène; par M. Schœnbein (1).

I. — *Sur les réactifs les plus sensibles pour découvrir la présence de l'eau oxygénée.*

Ces réactifs sont les suivants :

Iodure de potassium amidonné et sulfate ferreux. — En présence de l'iodure de potassium l'amidon n'est pas

---

(1) *Gelehrte Anzeigen der Königlich bayerischen Akademie der Wissenschaften* et *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIX, p. 65; 1860, n° 2.

bleui ou n'est bleui que très-lentement par l'eau oxygénée étendue de beaucoup d'eau. Mais si à une liqueur ne renfermant que $\frac{1}{50000}$ d'eau oxygénée on ajoute d'abord de l'empois ioduré et puis quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate ferreux, on voit apparaître immédiatement une coloration bleue intense.

Ferricyanure de potassium et sel ferrique. — L'eau oxygénée bleuit immédiatement le mélange très-étendu de ces deux réactifs ; car elle réduit le sel ferrique en sel ferreux qui donne du bleu de Prusse avec le prussiate rouge.

Permanganate de potasse. — Ce sel est réduit par l'eau oxygénée avec dégagement d'oxygène (1). Si donc à de l'eau acidulée et renfermant $\frac{1}{50000}$ d'eau oxygénée on ajoute du permanganate de manière à produire une coloration rose, cette coloration disparaît au bout de peu de temps.

Indigo et sulfate ferreux. — De l'eau renfermant $\frac{1}{50000}$ d'eau oxygénée et légèrement colorée en bleu par l'indigo, se décolore assez rapidement lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate ferreux.

Acide chromique. — La solution de cet acide est bleuie par l'eau oxygénée, mais cette coloration disparaît bientôt. Pour reconnaître l'eau oxygénée à l'aide de cette réaction, on ajoute à environ 5 grammes de la liqueur renfermant le peroxyde d'hydrogène 10 grammes d'éther, puis quelques gouttes d'acide chromique étendu, et on agite : l'éther se colore en bleu.

II. — *Formation de l'eau oxygénée avec l'eau et l'oxygène ordinaire au contact du zinc, du cadmium, du plomb et du cuivre.*

Dans un flacon d'un litre on a agité vivement pendant dix minutes 100 grammes de rognures de zinc, à surface métallique parfaitement nette, avec 50 grammes d'eau dis-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 219; février 1859.

tillée. Celle-ci a pris un aspect laiteux dû à l'oxyde de zinc formé. Elle renfermait en outre une certaine quantité d'eau oxygénée qu'on a pu y constater à l'aide des réactifs qui viennent d'être indiqués.

Cette expérience réussit bien avec le zinc amalgamé. 100 grammes de mercure et 100 grammes de zinc, arrosés avec de l'eau acidulée, sont mis en contact et amalgamés. L'amalgame, qui se présente sous forme d'une poudre grossière, est introduit dans un entonnoir où l'on dirige un mince filet d'eau qui s'étale sur la masse métallique poreuse et la traverse lentement au contact de l'air. Cette eau renferme alors des traces d'eau oxygénée, qui deviennent très-sensibles lorsque le même liquide a traversé à plusieurs reprises le zinc amalgamé. Celui-ci contient de l'hydrate d'oxyde de zinc : car si on l'agite avec de l'eau, on obtient une liqueur laiteuse.

Le mercure agit sans doute, dans cette expérience, en divisant le zinc et en augmentant la surface que présente ce métal à l'action oxydante de l'air.

La formation de l'eau oxygénée pendant l'oxydation du zinc à l'air ne saurait continuer indéfiniment, car on peut constater que le zinc métallique ou son amalgame détruit au bout de quelque temps l'eau oxygénée avec laquelle on le met en contact.

Le cadmium et le plomb, en s'oxydant au contact de l'air et en présence de l'eau, donnent pareillement naissance à des traces d'eau oxygénée. Pour qu'il s'en forme des traces sensibles par l'oxydation du cuivre, il est nécessaire de faire intervenir une petite quantité d'acide sulfurique, qui favorise, comme on sait, l'absorption de l'oxygène par le métal.

III. — *Sur les oxydations lentes des corps inorganiques et organiques au contact de l'air.*

L'auteur admet que la polarisation chimique de l'oxygène précède toutes les oxydations lentes effectuées en apparence par l'oxygène ordinaire. Cette polarisation chimique de l'oxygène ordinaire est déterminée par la matière qui s'oxyde et par l'eau. Il nous paraît inutile de suivre M. Schœnbein dans les développements qu'il donne à cet égard et qui reproduisent les idées dont nous avons rendu compte récemment dans ces *Annales* (1).

Sur la polarisation de l'oxygène, les ozonides et les antozonides; par M. C. Weltzien (2).

L'objet de ce travail est la discussion et la réfutation des idées théoriques émises, dans ces derniers temps, par M. Schœnbein, au sujet de l'oxygène et de l'ozone (3).

M. Weltzien commence par rappeler les dernières recherches de M. Schœnbein sur la formation de l'eau oxygénée dans certaines combustions lentes, recherches qui ont conduit ce chimiste à admettre une polarisation chimique de l'oxygène (4). Il exprime le regret que ce fait important de la formation de l'eau oxygénée de Thenard, HO^2, n'ait été établi par aucune détermination exacte, mais par de simples essais qualitatifs. Il fait remarquer que ces essais mêmes ont été faits non pas sur une matière pure, mais sur

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 479.
(2) Communiqué par l'auteur.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 220 et suivantes.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 479.

des liquides renfermant d'autres corps en dissolution, comme, par exemple, l'acide phosphoreux provenant de la combustion lente du phosphore (1).

Passant ensuite à un autre ordre d'idées, l'auteur rappelle que les formules chimiques rationnelles ne sont que l'expression de certaines réactions, et que les corps possédant des réactions analogues doivent être représentés par des formules analogues. On a toujours exprimé la composition des peroxydes d'hydrogène, de barium, de plomb et de manganèse par les formules

$$HO^2,$$
$$BaO^2,$$
$$PbO^2,$$
$$MnO^2,$$

d'après lesquelles tous ces peroxydes possèdent la même constitution. Or il semble qu'il n'en est point ainsi ; car ces corps ne sont point doués des mêmes réactions. Si l'on considère, en effet, l'action de l'hydrate de potasse sur le peroxyde de manganèse on constate qu'il se forme, lorsqu'on chauffe et même en l'absence de l'air du manganate de potasse. Cette réaction est facile à interpréter si l'on envisage le peroxyde de manganèse et le manganate de potasse comme renfermant le même radical. Le peroxyde est du manganate de manganèse $\left.\begin{matrix}MnO^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2$, et la réaction de l'hydrate de potasse sur le peroxyde n'est qu'une double décomposition où le manganèse s'échange contre du potassium :

$$\left.\begin{matrix}MnO^2\\Mn\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2=\left.\begin{matrix}MnO^2\\K\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}Mn\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

L'hydrate manganeux qui tend à se produire se trans-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 480 et 481.

forme en oxyde manganoso-manganique sous l'influence de la température élevée, soit en dégageant de l'eau et de l'hydrogène, lorsque l'air est exclu (1), soit en absorbant l'oxygène de l'air. Lorsque le peroxyde de manganèse se dissout dans certains acides, par exemple dans l'acide acétique concentré, il se forme deux acétates selon l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} MnO^2 \\ Mn \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = H^2O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Mn \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ MnO^2 \end{matrix}\right\} O^2 (2).$$

On comprend que le dernier sel soit facilement réductible et donne de l'oxygène par l'action d'une douce chaleur.

Tous les peroxydes qui dégagent du chlore lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique et de l'oxygène par l'action des acides oxygénés, possèdent sans doute une constitution analogue à celle du peroxyde de manganèse. Ce sont des corps appartenant au type eau, des sels à radical oxygéné et très-facilement réductible.

En ce qui concerne l'autre groupe de peroxydes, les soi-disant antozonides, bornons-nous à considérer l'eau oxygénée de Thenard, à laquelle il convient de donner la formule

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^4.$$

1. On sait que ce corps se décompose par la chaleur et par des actions de contact en eau et en oxygène. Ce dernier mode de réaction est difficile à expliquer. Il rappelle l'action du peroxyde de manganèse sur le chlorate de potasse

---

(1) $$3\left\{\begin{matrix} Mn \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = Mn^3O^4 + H^2O^2 + H.$$

(2) Ce corps serait l'anhydrine d'un acide double et l'analogue de l'acide acéto-benzoïque. (C. W.)

fondu, lequel, sous cette influence, dégage de l'oxygène à une température où le sel seul ne se décompose point.

2. L'eau oxygénée exerce des actions réductrices. En se décomposant au contact de certains oxydes ou acides, elle occasionne leur réduction. Ainsi l'oxyde d'argent se réduit en métal, le peroxyde de plomb en litharge, l'acide chloreux en acide chlorhydrique :

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 + O^4,$$

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 + O^4,$$

$$\left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 + O^4.$$

Ces réductions s'accomplissent encore en présence d'un troisième corps, tel que le permanganate de potasse ou l'acide chromique, qui prend part à la réaction :

$$\left.\begin{matrix}Mn^2O^6\\K\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 + 3\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right. = 2\left\{\begin{matrix}Cl\\Mn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} + H^3O^3 + O^8.$$

$$\underbrace{2(Cr^2O^4.O^2)}_{\text{Acide chromique.}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 + 3\underbrace{\left[\left.\begin{matrix}\overset{''}{S^2O^4}\\H^2\end{matrix}\right\} O^4\right]}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cr^2}\\ \overset{'''}{Cr^2}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S^2\overset{''}{O}{}^4\\S^2\overset{''}{O}{}^4\\S^2\overset{''}{O}{}^4\end{matrix}\right]\begin{matrix}O^4\\O^4\\O^4\end{matrix}}_{\text{Sulfate chromique.}}$$

$$+ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2 + 6HO + O^4$$

$$\underbrace{4(3K, Cfdy)}_{\text{Ferricyanure de potassium.}} + \underbrace{6Fe^2Cl^3}_{\text{Chlorure ferrique.}} = 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 = \underbrace{4(3Fe, Cfdy)}_{\text{Bleu de Turnbull.}} + 12KCl$$

$$+ 6\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right. + O^{12}.$$

3. L'eau oxygénée exerce des actions oxydantes :

$$2\,Se + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{''}{Se^2}O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Acide sélénique.}} + 4\,HO$$

$$2\,As + 5\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \underbrace{2\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{As}O^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{Acide arsénique.}} + 4\,HO\ (1)$$

$$\underbrace{S^2O^2.O^2}_{\text{Acide sulfureux.}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = \underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.}_{\text{Acide sulfurique.}}$$

4. L'eau oxygénée est décomposée par le chlore et par le brome (2) :

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^4 = 2\left\{\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right. + O^4.$$

Cette réaction explique le dégagement d'oxygène par l'action du peroxyde de manganèse sur l'eau oxygénée mêlée d'acide chlorhydrique et le fait découvert par M. Wœhler que le peroxyde de manganèse est réduit dans cette circonstance. En effet, du chlore se dégage par l'action de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, et ce chlore, décomposant l'eau oxygénée, forme de l'acide chlorhy-

(1) D'après Thenard, il se dégage de l'oxygène dans ces réactions; mais cette circonstance peut tenir à l'énergie de l'oxydation et à la chaleur dégagée.

(2) Lorsqu'on traite le peroxyde de barium par de l'eau de chlore, il se dégage de l'oxygène.

drique et met en liberté de l'oxygène. On voit que pour expliquer ces faits il est inutile de faire intervenir une action de contact.

D'après M. Schœnbein l'eau oxygénée est aussi décomposée par l'ozone. Ceci explique pourquoi dans l'électrolyse de l'eau il se forme de si petites quantités d'ozone et d'eau oxygénée. Si l'on considère l'ozone comme une molécule formée de 2 atomes d'oxygène, la réaction de ce corps est exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + O^4.$$

Cette opinion, qui consiste à envisager l'ozone comme de l'oxygène doublé [contrairement à l'hypothèse émise par M. Clausius (1)], trouve un appui dans quelques réactions de ce corps, telles que la formation du bioxyde d'argent par l'oxydation directe de l'argent. D'un autre côté, lorsque l'ozone se transforme en oxygène par l'action de la chaleur, il est plus facile de se rendre compte de cette transformation en supposant qu'il y a dédoublement qu'en admettant une condensation.

On voit par les développements qui précèdent que toutes les réactions que présente l'eau oxygénée peuvent s'expliquer sans qu'on ait besoin de faire intervenir l'hypothèse d'une polarisation de l'oxygène. Les chimistes, tout en reconnaissant l'importance des faits découverts par M. Schœnbein, hésiteront à admettre une telle hypothèse.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 644.

Faits pour servir à l'histoire des métaux qui accompagnent le platine ; par M. C. Claus (1).

Le ruthénium forme avec l'oxygène, le soufre et les corps haloïdes des combinaisons analogues à celles que forme l'osmium. On connaît aujourd'hui quatre degrés d'oxydation du ruthénium, composés qui correspondent aux oxydes de l'osmium et qui forment la série suivante :

$$\text{Ru O, Ru}^2\text{O}^3\text{, Ru O}^2\text{, Ru O}^3.$$

L'auteur y ajoute l'oxyde Ru O^4, qui est analogue à l'acide osmique. Dans son Mémoire il traite des points suivants relatifs à l'histoire du ruthénium.

1. Le ruthénium pur, fondu avec de la potasse caustique, s'oxyde facilement aux dépens de l'oxygène de l'eau d'hydratation. L'addition d'une petite quantité de nitre ou de chlorate de potasse favorise l'oxydation. La masse fondue présente à chaud une teinte d'un noir vert ; par le refroidissement elle attire l'humidité et se colore en orangé foncé. Elle se dissout dans l'eau ; le ruthénium peut être précipité de cette solution, non-seulement par les acides, mais encore par l'alcool.

2. *Hydrate d'oxyde de ruthénium,* Ru O^2, 5 HO. — Ce corps est identique avec le corps décrit par Berzelius sous le nom d'*hydrate de sesquioxyde d'iridium.* Récemment préparé, il se présente sous la forme d'un précipité couleur d'ocre foncé et qui, desséché, forme des masses couleur de rouille. Il se dissout facilement dans les acides en formant des solutions jaune clair douées d'une saveur âcre et amère. La solution chlorhydrique rougit par l'éva-

---

(1) *Bulletin de Saint-Pétersbourg,* t. I, p. 97; 1859, et *Journal für praktische Chemie,* t. LXIX, p. 28.

poration et laisse un sel brun-rouge hygroscopique, qui constitue le chloride de ruthénium, $RuCl^2$.

Ce chlorure se dissout dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur rouge-amarante.

L'hydrate d'oxyde de ruthénium se dissout dans les alcalis plus facilement encore que l'hydrate de sesquioxyde de rhodium et donne comme celui-ci une solution jaune clair. Lorsqu'on le chauffe vers 300 degrés, il perd une partie de son eau de cristallisation, et se décompose ensuite avec explosion et en formant une fumée noire.

Le procédé le plus simple pour préparer cet oxyde consiste à précipiter d'abord par l'hydrogène sulfuré le ruthénium de ses dissolutions soit dans les acides, soit dans la potasse. Dans ce dernier cas on traite par un acide la liqueur saturée d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de ruthénium est ensuite oxydé par l'acide azotique. Quel que soit le degré de sulfuration, il se forme toujours du sulfate d'oxyde de ruthénium. La potasse ou la soude précipite l'hydrate de la solution de ce sel; mais le précipité s'effectue seulement par l'évaporation, et une grande partie de l'oxyde reste en dissolution.

3. *Chlorure double de ruthénium et de potassium*, $KCl, RuCl^2$. — Ce chlorure est identique avec le chlorure double de potassium et d'iridium $3KCl, IrCl^3$ de Berzelius. Le procédé le plus facile pour le préparer consiste à dissoudre l'hydrate d'oxyde de ruthénium préparé avec le sulfure (voir ci-dessus) dans l'acide chlorhydrique et à évaporer jusqu'à cristallisation, après avoir ajouté du chlorure de potassium.

Ce sel paraît être dimorphe. Lorsqu'il se dépose du sein d'une liqueur renfermant beaucoup d'autres sels, il se présente en prismes microscopiques à six pans terminés par des pointements; il cristallise aussi en octaèdres réguliers et transparents; sous cette dernière forme il est isomorphe

avec les composés analogues formés par le platine, le palladium, l'iridium et l'osmium. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et constitue une des combinaisons les plus stables du ruthénium. Il est doué d'une saveur amère analogue à celle du chlorure d'iridium.

Voici quelques réactions que présente la solution de ce chlorure double :

La potasse, le carbonate de potasse ou de soude, ne la précipitent pas à froid; ce n'est que par la concentration qu'il se dépose de l'oxyde; une grande partie de celui-ci reste néanmoins en dissolution.

L'ammoniaque n'y forme pas de précipité à froid; lorsqu'on concentre la liqueur il se dépose un précipité isabelle, qui constitue le chlorure d'une base ammoniaco-ruthénique.

Le nitrate d'argent donne un précipité rose, le nitrate mercurique donne un précipité jaune clair, le protochlorure d'étain un précipité jaune. L'hydrogène sulfuré n'agit point d'abord ; mais au bout de quelque temps ou lorsqu'on chauffe il se précipite un sulfure brun (RuS^2); cependant une quantité notable de ruthénium reste en solution dans la liqueur rouge.

Le sulfhydrate d'ammoniaque jaune précipite immédiatement une partie du métal sous forme de sulfure jaune-brun; la précipitation est complète lorsqu'on ajoute un acide.

Lorsqu'on chauffe le sel au rouge sombre, il se transforme en sesquichlorure double en perdant du chlore; en même temps il y a séparation d'une petite quantité de métal.

4. Le chlorure double de ruthénium et d'ammonium, $H^4AzCl, RuCl^2$, se prépare comme le chlorure précédent, auquel il ressemble à tous égards.

5. *Acide perruthénique*, RuO^4. — Cet acide volatil, ana-

logue à l'acide osmique, est préparé de la manière suivante :

3 grammes de ruthénium sont fondus au rouge sombre, avec 24 grammes de potasse caustique et 8 grammes de salpêtre, au creuset d'argent; la masse fondue est coulée et dissoute dans 48 grammes d'eau ; la solution non clarifiée est introduite dans une cornue tubulée qu'on met en communication avec un long tube refroidi extérieurement à l'aide d'un mélange réfrigérant, et plongeant dans un ballon contenant de la potasse caustique. Un courant de chlore est dirigé dans la liqueur qui mousse quelque peu, s'échauffe et laisse distiller de l'acide perruthénique. Celui-ci se condense dans le col de la cornue et dans le tube servant d'allonge, sous forme d'une croûte cristalline d'un jaune d'or, et qui fond lorsque la température s'élève à 50 ou 60 degrés. L'opération touche à sa fin lorsque apparaissent dans le ballon des vapeurs jaunes, mélange de chlore et de vapeurs d'acide perruthénique. Cet acide s'est condensé en grande partie sous forme solide ; une autre partie reste en dissolution dans la liqueur, dont on peut l'extraire par distillation.

Pour purifier l'acide solide auquel adhère de l'eau et du chlore, on le fond dans un tube sous une couche d'eau, on le laisse cristalliser par refroidissement et on l'exprime entre du papier.

A l'état de pureté, l'acide perruthénique forme une masse d'un jaune d'or, cristalline, un peu humide, dans laquelle on distingue des prismes rhomboïdaux. Il est très-volatil et se vaporise déjà à la température ordinaire. La vapeur possède une couleur jaune et une odeur rappelant jusqu'à un certain point celle de l'acide hypoazotique. Elle irrite fortement les poumons et provoque une toux persistante; mais elle n'irrite pas les yeux, comme la vapeur d'acide osmique. L'acide fond déjà à 50 degrés en un liquide jaune et bout à

une température qui ne paraît pas dépasser beaucoup 100 degrés. Sa densité est supérieure à celle de l'acide sulfurique. Il se réduit avec une facilité extrême; humide ou en solution dans l'eau, il noircit au bout de quelques heures en se transformant en sesquioxyde. Il colore en noir la peau et la plupart des substances organiques. L'alcool le réduit aisément. Une solution aqueuse se maintient sans décomposition dans l'obscurité; mais à la lumière, même diffuse, elle se décompose rapidement. L'acide solide se dissout difficilement et lentement dans l'eau.

L'acide perruthénique et son homologue l'acide osmique ne possèdent pas le caractère d'acides véritables, mais offrent avec les acides les mêmes rapports que les peroxydes avec les oxydes basiques. L'acide ruthénique (RuO^3 l'analogue de l'acide osmieux), au contraire, possède les propriétés d'un véritable acide.

Lorsqu'on ajoute de la potasse concentrée à de l'acide perruthénique sec, celui-ci s'échauffe beaucoup, fond et se volatilise en grande partie sous forme de vapeurs jaunes. Peu à peu il se dissout en se transformant en ruthénate de potasse. L'acide perruthénique se dissout dans l'acide chlorhydrique, sans perdre son odeur caractéristique. L'alcool ajouté à ce mélange détermine la formation du sesquichlorure.

L'acide sulfureux colore la solution de l'acide en pourpre, et en bleu violacé, lorsqu'on chauffe. L'acide sulfhydrique y fait naître un précipité noir qui constitue un oxysulfure.

6. *Base ammoniaco-ruthénique.* — Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de chlorure double de ruthénium et d'ammonium, $H^4AzCl, RuCl^2$, il ne s'y forme pas de précipité et la liqueur conserve sa teinte rouge; mais lorsqu'on chauffe, elle prend une teinte jaune, et par la concentration elle laisse déposer un précipité qui possède la couleur de la combinaison osmique découverte par

M. Fremy. Une grande partie de cette substance reste dans la liqueur. On évapore celle-ci et on lave le résidu avec de l'alcool à 70 pour 100, qui dissout le chlorhydrate d'ammoniaque formé. Il reste une poudre cristalline jaune-isabelle, qui constitue le chlorure de la base ammoniaco-ruthénique. On peut obtenir ce chlorure cristallisé en tables rhomboïdales lorsqu'on dissout le produit brut dans de l'eau ammoniacale et qu'on évapore à une douce chaleur.

Le nouveau sel possède une saveur salée et astringente; il se dissout assez facilement dans l'eau, mais il est insoluble dans l'alcool. Il renferme $2H^3AzRu, Cl + 3HO$. Lorsqu'on chauffe la solution de ce sel avec un excès d'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme du chlorure d'argent, et la liqueur retient en solution la base $2H^3AzRu, O$. Cette base offre une réaction fortement alcaline, attire l'acide carbonique de l'air et neutralise les acides. Desséchée dans le vide, elle constitue une masse jaune poreuse composée de petites paillettes cristallines. Elle est sans odeur, mais elle est plus caustique que la potasse.

En traitant par l'oxyde d'argent la combinaison osmique découverte par M. Fremy et étudiée par MM. Gibbs et Genth, on obtient une liqueur fortement alcaline et renfermant une base oxygénée possédant sans doute la même composition que la base ammoniaco-ruthénique qui vient d'être décrite.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Études électrolytiques; par M. Buff (1).

M. Magnus a publié des expériences tendant à démontrer que dans un mélange de plusieurs électrolytes, tant que la *densité* du courant ne dépassait pas une certaine limite, il n'y avait qu'un seul électrolyte qui transmît le courant (2); en particulier, dans une dissolution aqueuse d'un sel métallique l'eau ne prendrait part à la transmission du courant et par suite à l'électrolyse que lorsque la densité du courant aurait dépassé une limite dépendant de la concentration de la dissolution. L'opinion commune des physiciens était, au contraire, que dans un mélange de plusieurs électrolytes le courant se partageait entre les divers électrolytes, suivant le rapport de leurs conductibilités, mais que les résultats de ce partage pouvaient être masqués par les actions secondaires qui ont lieu à la surface des électrodes, et qui, comme on sait, dépendent essentiellement de la densité du courant. Les expériences de M. Buff viennent à l'appui de cette manière de voir.

M. Buff remarque d'abord que si l'opinion de M. Magnus est vraie, les proportions de deux électrolytes mélangés qui se décomposent sous l'influence du courant ne devront pas

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 145; février 1858.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 345.

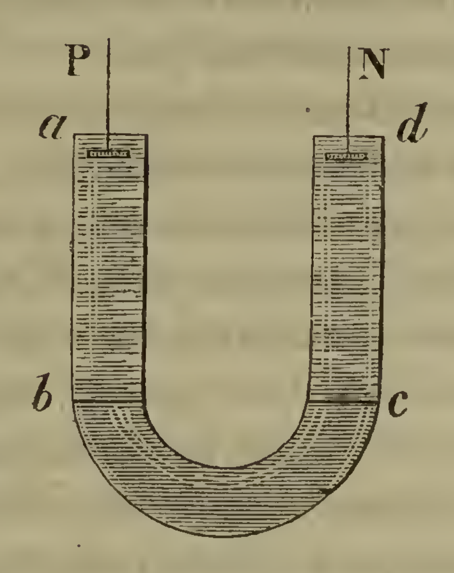
avoir l'une avec l'autre un rapport indépendant de l'intensité du courant. La constance de ce rapport est au contraire une conséquence de l'opinion ordinaire. De là l'expérience suivante. On a fait passer des courants d'intensités successivement croissantes à travers une dissolution d'acide chlorhydrique chargée d'un peu d'acide sulfurique. On a obtenu au pôle positif de l'oxygène mélangé de chlore, et, après avoir absorbé ce dernier gaz, on a comparé son volume à celui de l'oyygène dégagé pendant le même temps dans un voltamètre chargé avec de l'eau acidulée ordinaire. Les nombres suivants montrent que le rapport de ces deux volumes se maintient invariable l'intensité du courant variant entre des limites extrêmement étendues.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.	VOLUME D'OXYGÈNE DÉGAGÉ	
	Dans le voltamètre	Dans le mélange des deux acides.
h m s 5.56	100	17,3
2.12	99	18,7
0 36	101,2	18,0
0.22	100	19,2
0. 8.40	100	21,0

100 volumes représentent dans ce tableau 25 centimètres cubes. Les petites variations qu'on remarque dans les résultats de ces expériences s'expliquent par la solubilité de l'oxygène qui a dû influer d'autant plus que l'expérience a duré plus longtemps.

Ces conclusions ont été confirmées par des expériences plus directes, fondées sur l'observation du phénomène connu sous le nom de *transport des éléments*. Soit un tube en U *abcd*, contenant dans la partie courbe *bc*, soit de l'acide sulfurique étendu, soit une dissolution de potasse

caustique, soit une dissolution saline, et dans ses deux branches *ab* et *cd* de l'eau distillée. Si à l'aide de deux élec-



trodes en platine P et N, plongeant dans l'eau distillée, on fait passer un courant voltaïque à travers cette série de liquides, on peut reconnaître, au bout d'un certain temps, par les réactifs ordinaires, que l'eau distillée de la branche positive s'est chargée d'acide ou que l'eau distillée de la branche négative s'est chargée d'alcali. Si l'on répète cette expérience avec un mélange de plusieurs électrolytes diversement conducteurs dans la partie *bc*, les actions secondaires qui ont lieu à la surface des électrodes métalliques se trouvant entièrement écartées, les résultats du transport démontrent que tous les électrolytes prennent constamment part à la décomposition.

Soit, par exemple, en *bc* un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate d'ammoniaque, en *ab* et en *cd* de l'eau distillée. L'appareil étant soumis à l'action d'une pile de quinze éléments, il y avait en *d* précipitation d'hydrate de cuivre, mais aussi dégagement d'ammoniaque, et ce dégagement devenait sensible de deux manières, d'abord par une odeur plus ou moins appréciable, et en second lieu par la dissolution d'une partie de l'hydrate de cuivre, d'où résultait le transport d'un peu de cuivre jusqu'à l'électrode négative. D'ailleurs la précipitation de l'hydrate de cuivre

n'était point due à une réaction secondaire de l'ammoniaque sur le sulfate de cuivre, la décoloration graduelle de la branche positive indiquant avec certitude que le sulfate de cuivre était directement électrolysé.

Un mélange de sulfate de zinc, sulfate de cuivre et sulfate de soude a donné les mêmes résultats. Afin d'écarter les actions secondaires possibles dues à la soude libre, M. Buff a versé un peu d'acide acétique dans la branche négative; il a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique pour augmenter la conductibilité de l'appareil. Après deux heures de passage d'un faible courant, le changement de couleur du liquide dans la branche négative a indiqué la substitution de l'acide acétique à l'acide sulfurique, et l'on a pu constater tout autour du pôle négatif la présence simultanée de la soude, du cuivre et du zinc dissous à la faveur de l'acide acétique.

Mémoire sur l'électrolyse des combinaisons de degré supérieur; par M. Buff (1).

La possibilité d'une électrolyse directe des composés binaires qui contiennent plus d'un équivalent d'un de leurs éléments a été quelquefois contestée d'une manière absolue, mais quelquefois aussi admise pour des motifs insuffisants. Les expériences de M. Buff ont pour objet de rectifier un certain nombre d'erreurs de ces deux espèces.

Acide iodique. — M. Magnus a annoncé que l'acide iodique dissous dans l'eau était décomposé directement par le courant en iode et en oxygène, et qu'à chaque équivalent d'eau décomposée dans un voltamètre correspondait une proportion d'acide iodique décomposé égale à $\frac{1}{5}IO^5$ (2).

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 257; juin 1859.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 345.

Suivant M. Buff, l'électrolyte véritable dans cette expérience n'est pas l'acide iodique anhydre, mais l'acide hydraté IO^6H, et la précipitation d'iode au pôle négatif est une action secondaire de l'hydrogène dégagé sur l'acide iodique. En effet, si l'électrolyse a lieu dans un tube en U qui contient dans sa courbure et dans la branche positive de l'acide iodique, mais dans sa branche négative de l'eau distillée, il n'y a qu'un dégagement d'hydrogène sur l'électrode négative, sans dépôt d'iode à la surface de contact de l'eau et de la dissolution acide.

Protochlorure de cuivre, Cu^2Cl. — Les expériences connues sur la décomposition de ce sel dissous à la faveur de l'ammoniaque ou de l'acide chlorhydrique réussissent également quand on emploie ce sel pur et fondu entre des électrodes de cuivre. Le moyen le plus exact de mesurer l'effet de la décomposition est de peser l'électrode positive avant et après l'expérience; la perte de poids est évidemment égale au poids du cuivre déposé sur l'électrode négative, qu'il est difficile de séparer de la masse du sel. L'expérience montre que pour un équivalent de sulfate de cuivre décomposé dans un voltamètre il y a une proportion de protochlorure décomposée représentée par Cu^2Cl.

Nitrate sesquibasique d'oxydule du mercure,

$$3\,Hg^2O,\ 2\,AzO^5, 3\,HO.$$

— Parmi les sels d'oxydule de mercure ce sel est le seul qui se prête facilement à l'électrolyse. En dissolution concentrée, il précipite sur l'électrode négative 2 équivalents de mercure pour chaque équivalent de cuivre réduit dans un voltamètre à sulfate de cuivre.

Chlorure d'aluminium. — Liquéfié par la chaleur, ce sel est aisément décomposé par le courant électrique en chlore et en aluminium. Le résultat de cette expérience a modifié les idées de M. Buff sur le perchlorure de fer, que dans un

travail spécial (1) il avait considéré comme absolument incapable d'électrolyse.

Protochlorure d'antimoine. — Electrolysable à l'état de fusion comme à l'état de dissolution dans l'acide chlorhydrique. Si l'on sépare cette dissolution de l'électrode négative par une couche d'acide chlorhydrique, la pénétration graduelle de l'antimoine dans l'acide chlorhydrique prouve que le chlorure est directement électrolysé.

Bichlorure d'étain. — Absolument isolant et indécomposable à l'état anhydre.

Perchlorure et oxychlorure de phosphore. — Mauvais conducteurs et indécomposables, même à leurs températures d'ébullition.

Chlorure d'arsenic, $AsCl^3$. — Ce corps a présenté à M. Buff une faible conductibilité; mais comme il pouvait retenir quelques traces d'eau, le résultat de l'expérience a paru douteux.

Acide molybdique. — Facilement décomposable à l'état de fusion. L'expérience est arrêtée d'elle-même par la formation d'une masse solide cristalline, conductrice à la température ordinaire et qui paraît être un molybdate d'oxyde de molybdène $MoO^2, 2MoO^3$. Il est donc probable que les résultats immédiats de l'électrolyse sont de l'oxygène et de l'oxyde de molybdène, ce dernier corps se combinant par action secondaire avec l'acide molybdique non décomposé.

Acide vanadique. — Décomposable à l'état fondu, donne par sa décomposition de l'oxygène et de l'oxyde de vanadium.

Acide chromique. — L'acide chromique se décomposant spontanément par la chaleur, il est impossible de rien dire de précis quant à l'électrolyse de l'acide fondu. L'acide dissous se comporte exactement comme l'acide sulfurique. Il

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 22.

se dégage au pôle négatif de l'hydrogène, au pôle positif les éléments du groupe CrO^4, mais l'action secondaire de l'hydrogène détermine autour du pôle négatif la formation d'une quantité variable de chromate d'oxyde de chrome.

Bichromate de potasse. — Les résultats compliqués de l'électrolyse de ce sel fondu paraissent établir qu'il se comporte comme un mélange d'acide chromique et de chromate neutre de potasse. Ce dernier sel se décompose comme un sulfate et l'acide chromique se décompose en oxygène et en sesquioxyde de chrome. Il y a en outre une proportion variable d'acide chromique décomposée par la chaleur nécessaire à la fusion.

Le Mémoire de M. Buff se termine par la remarque intéressante que la plupart des oxydes et des sulfures métalliques naturels qui sont conducteurs à la température ordinaire, deviennent plus conducteurs quand on les échauffe. On peut donc regarder comme probable qu'à l'état de fusion ce seraient de véritables électrolytes. Le chlorure de cuivre, le bichromate de potasse, l'oxyde et le chlorure de plomb paraissent appartenir à la même catégorie. Leur conductibilité est sensible à la température ordinaire, augmente par l'élévation de température et est plus grande que celle de l'eau distillée longtemps avant que le point de fusion soit atteint.

Note sur le coefficient d'absorption de l'hydrure d'éthyle; par M. Schickendantz (1).

M. Schickendantz a déterminé dans le laboratoire de M. Bunsen le coefficient d'absorption de l'hydrure d'éthyle à diverses températures. Le gaz, préparé par la réaction du zinc-éthyle et de l'eau et purifié par l'action successive de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIX, p. 116; janvier 1859.

l'acide sulfurique et de la potasse, a été mis en rapport avec l'eau dans l'absorptiomètre de Bunsen. Cinq expériences effectuées à des températures comprises entre 2 degrés et 21°,5 ont conduit à représenter les variations du coefficient d'absorption par la formule

$$a = 0,094556 - 0,0035324\,t + 0,00006278\,t^2.$$

Les nombres calculés par cette formule excèdent d'une quantité très-petite et presque constante ceux que M. Bunsen a donnés pour le méthyle, qui, comme on sait, est isomère avec l'hydrure d'éthyle.

Note sur le rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant des corps pour la chaleur et la lumière; par M. Kirchhoff (1).

La relation entre l'émission et l'absorption de la lumière signalée par M. Foucault dans le cas de l'arc voltaïque et par M. Kirchhoff dans le cas des flammes ordinaires a été rattachée par M. Kirchhoff à des considérations théoriques qui en établissent la généralité et qui éclairent d'un jour nouveau toute la question des pouvoirs émissifs et des pouvoirs absorbants.

Soit une plaque indéfinie d'un corps transparent C, jouissant de la double propriété d'émettre seulement des rayons d'une longueur d'ondulation déterminée λ et d'absorber seulement aussi les rayons dont la longueur d'ondulation est λ. Soit en face de cette première plaque une deuxième plaque transparente c qui émette des rayons de toutes les longueurs d'ondulations possibles et qui soit aussi capable d'absorber les rayons de toutes les longueurs d'on-

---

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, année 1859, p. 783 (séance du 15 décembre).

dulations. Supposons que les faces extérieures de ces deux plaques soient en contact avec deux miroirs R et r, doués d'un pouvoir réflecteur absolu, et admettons que l'équilibre de température soit établi dans le système. Considérons dans le rayonnement complexe du corps c les rayons d'une longueur d'ondulation particulière λ', différente de λ. Aucune fraction de ces rayons n'est absorbée par le corps C; ils seront donc réfléchis en totalité vers le corps c, tant par la première surface de C, que par le miroir R qui est en contact avec sa deuxième surface; revenant vers le corps c ils seront en partie absorbés par sa substance et en partie réfléchis vers C, tant par la première surface de c que par le miroir r. La portion réfléchie éprouvera de nouveau les mêmes modifications, et ces alternatives se répétant indéfiniment, il est facile de voir que la totalité des rayons de longueur d'ondulation λ' émis par c lui reviendront. D'ailleurs λ' étant quelconque, on voit que l'équilibre de température de c se maintiendra de lui-même par l'influence des rayons dont la longueur d'ondulation diffère de λ. Pour que l'équilibre soit assuré, il sera donc nécessaire et suffisant que c émette et absorbe des quantités égales des rayons dont la longueur d'ondulation est λ. Soit e et E les quantités de ces rayons émises par c et C, a et A les fractions qu'ils sont susceptibles d'en absorber. Les rayons émis par C arrivant sur c, la quantité aE sera absorbée et la quantité $(1 - a)$E réfléchie; cette quantité retournant sur C se divisera en deux portions, l'une $A(1 - a)E$ absorbée par C et l'autre $(1 - a)(1 - A)E$ réfléchie vers c. Posons

$$(1 - a)(1 - A) = k,$$

il est visible que ces alternatives se répétant indéfiniment, e absorbera une quantité des rayons E égale à

$$aE(1 + k + k^2 + k^3 + \ldots) = \frac{aE}{1 - k}.$$

Pour des raisons semblables, sur la quantité de rayons e que c émet lui-même, il absorbera une quantité égale à

$$\frac{a(1-A)e}{1-k}.$$

La condition nécessaire et suffisante à l'équilibre de température du corps c sera donc que l'on ait

$$e = \frac{aE}{1-k} + \frac{a(1-A)e}{1-k},$$

ou, en mettant pour k sa valeur,

$$\frac{e}{a} = \frac{E}{A}.$$

On verrait de la même façon que pour l'équilibre de C la même condition est encore nécessaire et suffisante. Supposons maintenant qu'on remplace le corps c par un autre corps c_1 de même température, et désignons par e_1, a_1, les quantités correspondantes à e, a; pour que l'équilibre subsiste, il faudra qu'on ait encore

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{E}{A},$$

c'est-à-dire,

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e}{a}.$$

On voit donc que dans tous les corps le rapport du pouvoir émissif au pouvoir absorbant devra avoir la même valeur pour des rayons d'une même longueur d'ondulation (1).

---

(1) Dans tout ce qui précède les expressions *pouvoir émissif* et *pouvoir absorbant* ont une signification qui est au fond leur signification véritable, mais qui diffère un peu de celles qu'on leur donne d'ordinaire. Dans l'usage habituel en effet, dans la théorie de l'équilibre mobile des températures par exemple, on considère l'émission de la chaleur comme uniquement

Ce rapport constant $\frac{e}{a}$ est évidemment une fonction de la température. L'expérience montre que cette fonction n'a de valeurs sensibles pour les rayons visibles qu'à de hautes températures. Soit θ la température à laquelle elle commence à prendre une valeur sensible pour des rayons d'une couleur déterminée: à partir de cette température les rayons de cette couleur entreront pour une proportion sensible dans le rayonnement de tous les corps dont le pouvoir absorbant n'aura pas une valeur très-petite. On comprend par là comment il se fait que tous les corps opaques deviennent incandescents à la même température, et que les gaz transparents ne deviennent incandescents qu'à une température beaucoup plus élevée. On voit de plus que si le spectre d'un gaz incandescent est discontinu, les maxima de la lumière émise répondant à des maxima d'absorption, le spectre d'une lumière très-intense, transmise au travers de cette flamme, présentera un minimum d'éclat au point où le spectre du gaz offrait un maximum.

M. Kirchhoff ajoute, en terminant sa Note, qu'il a observé dans la partie verte du spectre de l'étincelle électrique

---

due à une couche superficielle de très-petite épaisseur, et cette restriction n'a rien qui ne soit conforme à la réalité lorsque la température est peu élevée, sauf pour le sel gemme et pour quelques autres cristaux très-diathermanes. Dans les mêmes conditions, on peut regarder l'absorption comme s'exerçant tout entière dans la même couche superficielle. On peut alors parler du pouvoir émissif et du pouvoir absorbant comme de deux constantes, *indépendantes de la forme et des dimensions des corps*, pouvant d'ailleurs dépendre de l'inclinaison, de la température, de l'état de la surface et de la nature des rayons calorifiques. M. Kirchhoff écartant cette restriction, le pouvoir émissif doit être regardé comme l'ensemble des rayons qui sortent d'un corps dans une direction donnée, tant par suite du rayonnement propre des molécules situées sur cette direction que par suite des réflexions intérieures qui amènent suivant cette direction les rayons émis par d'autres molécules. Le pouvoir absorbant est de même la fraction des rayons arrivant sur une direction donnée que ce corps arrête et qui contribue à l'échauffer. L'une et l'autre de ces deux quantités dépendent évidemment de la forme et des dimensions du corps. (V.)

produite entre deux électrodes de fer un certain nombre de raies brillantes qui paraissent coïncider avec des raies obscures du spectre solaire. Cette circonstance semblerait indiquer la présence du fer dans l'atmosphère du soleil.

Depuis l'époque où cet extrait a été rédigé, M. Kirchhoff a publié une nouvelle démonstration du même théorème, plus générale que la précédente, et dans laquelle il tient compte de l'influence que peuvent exercer la polarisation et même la fluorescence. On la trouvera à la page 275 du tome CIX des *Annales de Poggendorff* (numéro de février 1860).

MÉMOIRE

Sur la culture d'une nouvelle plante oléagineuse dans les terrains incultes des bords de la mer,

Par M. S. CLOËZ.

Les parties basses des rivages de l'Océan sont généralement recouvertes de matières arénacées, siliceuses et calcaires, déposées par les vagues, ou entraînées par le vent. Il existe en France, principalement à l'embouchure des fleuves, une étendue considérable de terrains incultes ainsi constitués. Les dunes du golfe de Gascogne, situées entre les bouches de l'Adour et celles de la Gironde, occupent à elles seules une immense surface, qui est restée sans valeur jusque vers la fin du dernier siècle, à l'époque où Brémontier a résolu à la fois le double problème de rendre productifs les sables mouvants rejetés par la mer, en y cultivant des arbres utiles, et d'empêcher ces sables d'être déplacés par le vent et d'envahir les sols fertiles, en maintenant leur surface toujours suffisamment humide, en les fixant pour ainsi dire en place par la végétation.

Malgré les travaux de Brémontier, il reste encore aujourd'hui chez nous beaucoup de dunes improductives, que l'on tache seulement de fixer dans quelques localités, par la plantation d'une graminée à racines traçantes, le *Calamagrostis arenaria*. Les monticules sablonneux voisins des bancs de Somme, entre le Crotoy et la baie d'Étaples, sont dans ce cas ; jusqu'à présent on n'a su en tirer d'autre parti que d'y établir une immense garenne, où l'on trouve par milliers des lapins de médiocre qualité. Le côté opposé du littoral, faisant suite à la rive gauche de la baie de la Somme,

depuis la pointe du Hourdel jusqu'au Bourg-d'Ault, est une plage aride, recouverte sur un grand espace de galets ou cailloux roulés plus ou moins volumineux. L'étendue de cette plage, déjà considérable, tend à s'accroître encore chaque année par le dépôt de nouveaux bancs de galets, amenés par les vagues du pied des falaises calcaires de la Normandie.

L'accroissement de la côte en étendue ne présente, comme on pourrait le croire, aucune régularité; dans certains points en effet il est presque nul, dans d'autres au contraire il est assez rapide, et il peut être évalué en moyenne depuis un demi-siècle à environ 2 mètres par année.

Les rivages caillouteux des environs de Cayeux, d'une étendue de 500 à 600 hectares, paraissent au premier abord d'une stérilité complète; ils produisent néanmoins plusieurs espèces de plantes, parmi lesquelles il y en a qu'on ne trouve dans aucune autre localité ; tel est par exemple le pois maritime (*Pisum maritimum*), jolie petite plante, très-commune sur les galets, entre la cabane de la douane et la batterie Napoléon, tout près de la pointe du Hourdel, mais très-rare au contraire sur les autres parties du littoral.

Une autre plante, beaucoup plus robuste que le pois maritime, se rencontre abondamment à l'extrémité sud de la plage, vers le Bourg-d'Ault : c'est le chou marin (*Crambe maritima*), que l'on cultive dans quelques parties de la Bretagne et dont on fait servir les jeunes pousses blanchies par le buttage à l'alimentation de l'homme, tandis que les feuilles et les tiges plus âgées sont destinées à la nourriture des bestiaux.

On rencontre encore sur toute l'étendue des rivages sablonneux et pierreux une belle plante très-commune le long des côtes en France, en Angleterre, en Hollande, en Allemagne et jusqu'en Danemark. Cette plante appartient à un genre voisin des pavots : elle est remarquable par ses

grandes fleurs jaunes et ses longs fruits siliqueux, qui s'harmonisent parfaitement avec la couleur et la forme des feuilles. Les botanistes la désignent sous le nom de Glaucie (*Glaucium flavum*, D. C.); ses fruits en forme de cornes lui avaient valu jadis le nom de *pavot cornu ;* ils sont remplis d'une multitude de graines, presque semblables par le volume et par la forme à celles du pavot somnifère ou *œillette,* et pouvant fournir comme celles-ci, par la simple pression, une huile douce, comestible, saponifiable et propre à l'éclairage.

La culture régulière de la glaucie ou pavot cornu, dans les terrains incultes où cette plante croît naturellement, pourrait être entreprise à peu de frais et donner au bout de deux ou trois ans des bénéfices certains. Les lieux où la plante prospère le mieux sont aujourd'hui presque sans valeur; leur nature pierreuse, autant que leur grande proximité des bords de la mer, ne permettent pas d'y tenter avec espoir de succès des plantations de pins, comme dans les dunes et quelques sols arides sablonneux. Ces terrains, dans leur état actuel, sont donc tout à fait impropres à produire aucune plante utile cultivée jusqu'ici.

Mes premières observations relatives à la végétation de la glaucie, et à la possibilité de faire venir cette plante dans un grand nombre de terrains incultes, ont été faites en 1855; depuis lors, j'ai suivi attentivement toutes les phases de son développement; j'ai fait recueillir de la graine en abondance, j'en ai semé une portion, et j'ai pu m'assurer que la plante se propage ainsi très-facilement. Le mode de déhiscence des fruits nécessitait des précautions toutes spéciales dans la récolte, afin de ne pas perdre la graine ; j'ai éloigné la difficulté, en imaginant et en mettant à l'essai un procédé à la fois pratique, simple et économique : je crois être arrivé sous ce rapport à des résultats très-satisfaisants.

Le côté chimique de la question avait aussi une assez grande importance; il fallait déterminer tout d'abord la quantité

de matière grasse contenue dans la graine, étudier comparativement les propriétés de l'huile extraite par la pression et par les dissolvants, établir la composition chimique du tourteau, notamment sa richesse en azote, et la nature du résidu qu'il laisse par l'incinération. Accessoirement, il était intéressant d'analyser les cendres de la plante entière, et de comparer les résultats avec ceux de l'analyse du sol où elle croît. Ces divers points ont été examinés successivement, et, je puis le dire, avec le plus grand soin ; les lacunes et les petites erreurs qui peuvent subsister dans mon travail doivent être attribuées à l'insuffisance de nos connaissances, ou à l'imperfection des procédés, mais elles sont complétement indépendantes de ma volonté.

Description de la plante.

La glaucie est une plante connue et décrite depuis longtemps ; elle appartient à la famille des Papavéracées, et on la désigne vulgairement sous le nom de *pavot cornu* ou pavot à fleurs jaunes ; c'est le *yellow horned-poppy* des Anglais, le *grossblumiges schœllkraut* des Allemands ; les habitants de la côte française, depuis le Havre jusqu'à Dunkerque, la connaissent sous le nom de *corblet*. On la trouve décrite et désignée dans diverses flores sous les noms de *Papaver corniculatum luteum*, C. Bauhin Pin., 171 ; *Glaucium flore luteo*, Tournef. Institut. rei herbar., 254 ; *Glaucium luteum*, Scopoli, Flora Carniol. I, 369; *Glaucium littorale*, Salisbury, Prod. stirp. 377 ; *Chelidonium Glaucium*, Linn. Spec. pl. 724; Flor. Dan. t. 585 ; *Glaucium flavum*, D. C. Prodrom. syst. reg. veget., t. I, p. 112; Crantz, Stirp. aust. 2, p. 141. La glaucie a été figurée assez exactement dans la Flore anglaise de Smith et dans la Flore danoise de Fr. Müller (1).

---

(1) Cf. *English Botany*, by J. Edw. Smith. Fig. by J. Sowerby. Londres

La racine fusiforme, souvent rameuse, de la glaucie, s'enfonce profondément dans le sol; elle est vivace et elle laisse écouler, quand on la casse, un suc laiteux, jaune-rougeâtre, doué d'une saveur âcre, amère, fort désagréable.

De la racine naissent des feuilles allongées, grosses, épaisses, à bords ondulés, recourbés irrégulièrement, et profondément dentés; elles sont pubescentes, rétrécies en pétiole à leur base, se couchant à terre et résistant au froid de l'hiver; elles ont comme tout le reste de la plante une couleur glauque ou vert de mer.

La tige ne pousse que la seconde année; elle est forte, dure, cassante, cylindrique, lisse, simple inférieurement, se divisant en plusieurs rameaux dans la partie supérieure; elle s'élève jusqu'à 40 et même 50 centimètres, et quand le pied est vigoureux, il produit plusieurs tiges, qui s'étalent de manière que la plante occupe un assez grand espace; les feuilles caulinaires sont embrassantes, beaucoup plus courtes que les radicales, elles sont presque glabres, et simplement sinueuses en leurs bords.

La fleur est solitaire, portée par de courts pédoncules opposés aux rameaux et aux feuilles de la partie supérieure de la tige; le calice est diphylle et très-caduc; la corolle a quatre pétales, d'un beau jaune d'or, à peu près grands comme les pétales rouges du coquelicot.

Après la fleur, il paraît un fruit siliqueux à deux loges, bivalve, long de 18 à 25 centimètres, grêle, un peu courbe, rude au toucher, s'ouvrant de haut en bas; il renferme de 200 à 350 graines noires, arrondies, réticulées, à endo-

---

1779; vol. IX, 8, 796. — *Icones plantarum Daniæ et Norvegiæ vel Flora Danica*, auctore Othon. Frederico MULLER. Copenhague, 1777, in-fol., tab. 585. — *Ueber den Charakter und die Verwandschaft der Papaveraceen und Fumariaceen*, vom professor BERNHARDI. Tafel X, 1833; in Linnæa, VIII, p. 401. — *Icones Floræ Germaniæ et Helvetiæ*. Leipzig, 1839; in-4°, von Ludwig REICHENBACH; 4468, t. XI.—*Regni vegetabilis systema naturale*, auct Aug. Pyram. DE CANDOLLE. Paris, 1818; t. II, p. 94.

sperme charnu oléagineux, comme les graines du pavot ordinaire, auxquelles elles ressemblent beaucoup, sauf que leur volume est un peu plus fort, et leur couleur plus foncée, presque noire.

Culture et récolte.

La glaucie est une plante rustique, dont la culture ne présente aucune difficulté ; elle est très-robuste ; elle résiste aussi bien à l'humidité prolongée et au froid le plus rigoureux de l'hiver qu'à la sécheresse produite par les grandes chaleurs de l'été. Elle se plaît dans les terrains pierreux, siliceux ou calcaires, facilement perméables à l'air ; on la trouve rarement dans les sols purement sablonneux, où la tige n'atteint ordinairement qu'un faible développement; elle est plus rare encore dans les sols argileux : je ne l'ai jamais rencontrée dans les argiles marneuses constituant le riche sol arable formé aux dépens des eaux par le dépôt continu de la vase de mer.

La propagation de la plante se fait naturellement par la dissémination de la graine, au moment de la maturité complète du fruit, vers la mi-septembre; une grande partie des semences restent à la surface du sol dans des conditions où la germination est impossible; d'un autre côté, les oiseaux en détruisent une certaine quantité pour leur nourriture; enfin les grands vents, très-fréquents aux bords de la mer, en entraînent au loin un nombre assez considérable. Ces causes de destruction sont communes à toutes les plantes utiles ou nuisibles à l'homme ; on les évite dans la culture ordinaire, en enfouissant la graine à une faible profondeur, de manière qu'elle soit constamment dans un milieu humide où l'air ait un libre accès. Ce sont là les conditions nécessaires à la germination; mais l'enfouissement a encore une autre utilité, c'est de protéger la jeune plante contre les intempéries de l'atmosphère, jusqu'à ce qu'elle ait acquis

assez de force pour résister au froid comme à la chaleur, à l'humidité, ou à une sécheresse trop prolongée.

Le semis de la glaucie se fait en automne à la volée, en répandant 10 à 12 litres de graine par hectare; on *binote* le terrain et on passe ensuite à sa surface une herse pour remuer les galets superficiels, et faire pénétrer la semence dans le sable humide qui remplit les interstices des cailloux. La germination n'a lieu qu'au bout de six à sept mois, la graine enfoncée à une faible profondeur passe l'automne et l'hiver sans changer d'aspect; au printemps seulement, vers le mois de mai, on voit apparaître les premières tigelles; on attend jusqu'à l'année suivante pour éclaircir en enlevant à la main les pieds trop rapprochés, et laissant entre ceux qui restent un espace de 3 décimètres environ.

Le repiquage des jeunes tiges de la glaucie réussit parfaitement, mais il n'en est pas de même de la transplantation des pieds âgés de deux ou trois ans; les jeunes plants reprennent aussi bien que ceux de colza par un repiquage fait au commencement de l'hiver ou au printemps; j'ai transplanté de cette manière un très-grand nombre de tiges, sans diminuer sensiblement leur force de végétation. Cette faculté est précieuse au point de vue de la culture, elle permettra de faire les semis dans un sol plus commode à travailler que les bancs de galets, et une fois la plante suffisamment développée, on pourra la transplanter dans le sable qui remplit les interstices des cailloux roulés.

L'ensemencement direct à la volée occasionne une dépense moindre que la plantation par repiquage, mais le second procédé est plus avantageux que le premier sous le rapport du rendement en graines et de la facilité de la récolte; on devra l'employer de préférence, à moins que la pratique ne lui trouve des inconvénients qui ne se sont pas manifestés dans les essais en petit. Il faut remarquer encore en faveur de ce procédé de plantation, que la dépense ne

doit se renouveler que très-rarement, à cause de la longévité de la plante, dont la racine est vivace.

A partir de la seconde année, la glaucie végète régulièrement, sans qu'on ait à s'en occuper autrement que pour la récolte de ses graines. Il est évident que par la nature même du sol les mauvaises herbes ne sont pas à craindre, on n'a à faire ni binage, ni sarclage à la main : ces deux opérations si dispendieuses, nécessaires dans la culture de plusieurs autres plantes oléagineuses, sont évitées ici d'une manière absolue.

La floraison commence sur les tiges les plus précoces vers la fin de juin ; chacune des fleurs ne dure que quelques jours; mais comme elles se succèdent en grand nombre, la floraison d'une même tige ne cesse qu'après vingt à vingt-cinq jours.

La végétation de la glaucie à l'état sauvage présente quelques particularités que la culture doit bien vite faire disparaître ; on voit souvent, à côté des tiges précoces, des individus tardifs, dont les fleurs ne se montrent que vers la fin du mois d'août, et dont les fruits arrivent difficilement à maturité ; pour éviter cet inconvénient et empêcher surtout son renouvellement dans l'année suivante, on coupe la tige qui monte tardivement, à 5 ou 6 centimètres au-dessus des feuilles étalées sur le sol : de cette manière, la majeure partie des matériaux destinés à la fructification sont réservés pour l'année suivante, la plante acquiert plus de vigueur, de tardive elle devient précoce, la fleur se montre de bonne heure, et la maturité arrive à une époque très-convenable.

La récolte du pavot cornu doit se faire au moment où les fruits commencent à jaunir, alors que les graines sont déjà noires et que les feuilles du sommet de la tige brunissent et se dessèchent.

On saisit de la main gauche et on réunit les nombreuses ramifications de chacune des tiges mûres, en ayant soin de

les maintenir verticales et en évitant de les secouer, puis, au moyen d'une faucille ordinaire ou d'un sécateur tenu de la main droite, on coupe la plante dans le bas à quelques centimètres du sol; on forme ainsi de grosses poignées que l'on dépose au nombre de quatre ou cinq dans une grande trémie placée au-dessus d'une caisse rectangulaire en bois, dans laquelle il y a un sac disposé de façon à recevoir la graine, à mesure qu'elle tombe; tout le système est fixé solidement entre les brancards d'une brouette, pouvant circuler facilement suivant les besoins, par le secours d'un seul homme, dans toute l'étendue du champ.

On rassemble les poignées de glaucie déposées sur la trémie, on en fait de petites bottes, qu'on lie avec quelques brins de paille et qu'on secoue ensuite dans la trémie pour en séparer la portion de graines assez mûres pour se détacher aisément du placenta spongieux dans lequel elles sont comme enchâssées. Après cette opération les bottes sont redressées et réunies en faisceaux ou *dizains* qui doivent rester sur le terrain jusqu'à ce que la maturité et la dessiccation plus complète des siliques permettent d'en retirer par de légères secousses la plus grande partie de la graine. Il est nécessaire le plus souvent, après une nouvelle exposition à l'air et au soleil, de secouer les bottes une dernière fois, en choisissant pour cette opération un temps très-sec : le reste de la semence se sépare alors facilement de la base de la silique.

La première fois que le pavot cornu fructifie, c'est-à-dire la seconde année de la végétation (1), il ne produit qu'une seule tige par pied, l'année suivante il en fournit deux,

---

(1) Dans les bons terrains, la floraison peut avoir lieu la première année, d'après une observation faite au Muséum dans le carré des couches, où des graines de glaucie semées à la fin d'octobre 1859 ont produit en mai de petites tiges, qui sont devenues en peu de temps très-vigoureuses et qui vont commencer à fleurir dans les premiers jours de juillet.

l'année d'après trois ou quatre, et ainsi de suite, en augmentant jusqu'à dix ou douze; arrivée à ce point, la plante reste stationnaire pendant un assez grand nombre d'années, que l'observation n'a pas encore pu fixer d'une manière certaine, mais qui dans les conditions ordinaires n'est pas inférieur à douze : c'est à peu près là le terme de la vie de la plante à l'état sauvage.

Chaque tige porte ordinairement 8 ou 10 fruits; on trouve communément des pieds de la plante d'où s'élèvent tous les ans 10 ou 12 tiges produisant ensemble 60, 80 et même 100 fruits. En parlant plus haut de l'ensemencement de la glaucie et de sa plantation par repiquage, nous avons proposé de laisser entre les pieds un espace de 3 décimètres, le nombre des plantes monte ainsi à environ 111000 par hectare; admettons que chaque pied produise en moyenne 3 tiges, portant ensemble 25 fruits : nous aurons toujours par hectare 333000 tiges, chargées de 2775000 siliques, contenant environ 655 kilogrammes de graines, soit 10 hectolitres en nombres ronds.

Ce rendement, bien entendu, n'a pu être établi sur des données certaines, que pour le poids et le nombre de graines contenus dans chaque fruit; d'après six déterminations différentes, 100 graines pèsent en moyenne $0^{gr},110$; d'une autre part, en comptant le nombre des graines portées par 12 fruits, pris au hasard sur plusieurs tiges, on a trouvé une moyenne de 250 graines par fruit.

Quant aux nombres des tiges et des fruits par hectare, ils ont été évalués par approximation, en prenant pour base les observations faites sur des plantes qui ne se trouvent certainement pas dans les meilleures conditions de végétation et de fructification, qu'il serait possible de réaliser dans la pratique agricole.

Il reste encore à déterminer expérimentalement si l'espacement des tiges à 3 décimètres est le plus convenable

pour la végétation et la production d'une grande quantité de graines; on trouve de temps en temps des touffes étalées, occupant environ 20 décimètres de surface; 4 ou 5 plantes semblables couvriraient entièrement 1 mètre de terrain, et au lieu de 110 à 112000 pieds par hectare, il n'y en aurait plus que 50000, pouvant produire 9 à 10 hectolitres de graines. Cette dernière évaluation a été faite avec des plantes récoltées sur les galets entre le feu de marée et le hable d'Ault.

Le rendement du pavot cornu en graines est inférieur à celui de la plupart des plantes oléagineuses cultivées aujourd'hui. Il y aurait peut-être témérité de chercher à introduire ce végétal dans les sols fertiles en concurrence avec le colza, l'œillette, ou même la cameline; mais il en serait tout autrement de sa culture dans les terrains pierreux, ou sur les coteaux incultes, aujourd'hui sans valeur : mes observations établissent de la manière la plus positive la possibilité de retirer de cette culture des résultats avantageux au bout de très-peu de temps.

Si la végétation du pavot cornu pouvait réussir dans les sables mouvants, suffisamment humides, la culture de cette plante y serait préférable au point de vue économique à celle des arbres verts, qui est beaucoup plus coûteuse à entreprendre et qui ne commence à produire, dans les meilleures conditions, qu'au bout d'une dizaine d'années.

Les essais tentés dans les *craus* situés entre le phare de Cayeux et le hameau de la Moulière ne promettent pas de résultats satisfaisants; cet insuccès toutefois ne doit pas décourager : il est nécessaire, pour résoudre définitivement la question, de faire quelques essais dans les sables humides, et dans les dunes, moins exposées que les *craus* aux fâcheux effets d'une grande sécheresse.

Nous verrons plus loin, à propos de la composition du sable enlevé à la plage par le vent, comment la végétation est possible sur des bancs de galets épais de 6 à 8 mètres; c'est

un fait très-simple, facile à expliquer quand on l'a observé. On peut se demander seulement si ce sol aride contient actuellement dans toute son étendue les éléments assimilables nécessaires à la vie des plantes, en quantité suffisante pour une culture régulière, et si on ne lui rend pas par des engrais ce que les récoltes lui enlèvent annuellement, ne faut-il pas craindre, d'un autre côté, de l'épuiser peu à peu et de le rendre complétement stérile, après un laps de temps plus ou moins long? Ce sont là des objections sérieuses, mais peu fondées; partout où les interstices des galets sont remplis de sable amené de la mer par le vent, les éléments indispensables aux plantes sont en quantité énorme : on trouve dans ce sable des débris organiques de toute espèce, coquilles, mollusques, crustacés, éponges, varechs, etc.; il contient à peu près 12 pour 100 de carbonate de chaux; une proportion notable de phosphate de la même base; les sels alcalins n'y manquent pas; chauffé dans un tube, il exhale l'odeur des matières animales brûlées, et il produit une grande quantité de carbonate d'ammoniaque; bref, il renferme les substances qu'on trouve dans tous les terrains fertiles. On peut affirmer que la stérilité absolue de ce sol pour un grand nombre de végétaux tient seulement à sa constitution physique : plusieurs plantes vivaces pourvues de longues racines s'y développent parfaitement bien; ce sont du reste les seules dont on puisse tenter la culture avec quelque chance de réussite. Quant au second point, à savoir l'appauvrissement du sol par l'enlèvement des récoltes, la nature y remédie par le même procédé qu'elle a employé d'abord pour le rendre fertile : le vent est encore chargé d'amener sur place les matières nécessaires à la durée de la culture; le sable marin, au lieu d'être entraîné au loin pour former les *craus* et les dunes, qui envahissent peu à peu des sols très-fertiles, se trouverait, dans le cas de la mise en culture des bancs de galets, retenu entièrement au pied des tiges, de sorte qu'après un certain

laps de temps le terrain serait recouvert, dans une grande partie de son étendue, d'une couche pulvérulente, dans laquelle on pourrait essayer la culture de quelque plante fourragère plus productive que le pavot cornu.

Nous ne proposons pas d'ailleurs un système de culture sans engrais, et nous pensons qu'il serait avantageux de venir en aide au pourvoyeur naturel, de le prévenir même, en répandant sur la partie du terrain en culture une espèce d'engrais artificiel, formé avec les détritus organiques de toute sorte que l'on trouve en abondance le long de la côte, quand la mer a été agitée.

Les terrains crayeux perméables paraissent aussi bien convenir à la végétation du pavot cornu que les bancs de cailloux siliceux arrondis, formés successivement par les vagues : on trouve en effet cette plante assez fréquemment au pied de la colline crayeuse du cap Hornu ; elle croît aussi spontanément sur les talus également crayeux de la route qui longe le chemin de fer entre Abbeville et Noyelles ; enfin plusieurs botanistes m'ont assuré l'avoir rencontrée sur les pentes calcaires qui bordent la Seine entre Paris et Rouen.

Ces observations montrent la possibilité d'introduire la culture de la glaucie dans les terrains crayeux incultes, si communs dans quelques parties de la France, notamment dans la Champagne ; la question, considérée au double point de vue agricole et économique, mérite d'être étudiée avec soin, et tout fait espérer qu'elle recevrait de l'expérimentation une solution satisfaisante. Un seul obstacle un peu sérieux s'opposerait peut-être à la réussite d'une telle entreprise ; c'est l'absence de l'élément salé dans les terrains en question. Pour y remédier, il faudrait d'abord essayer l'emploi des matières complexes produites par l'évaporation des eaux mères des salines ; ces matières, peu coûteuses, recevraient ainsi une nouvelle application, qui leur donnerait de la valeur et encouragerait les saliniers à les recueil-

lir, au lieu de les laisser perdre, comme cela se pratique généralement aujourd'hui.

Examen chimique.

Le périsperme charnu de la graine de pavot cornu contient, comme celui de l'œillette, une substance huileuse, facile à extraire par la pression. Pour constater la présence de cette huile, il suffit d'écraser la graine dans du papier au moyen de l'ongle ou de tout autre corps dur; on voit l'huile pénétrer dans l'épaisseur du papier, et produire une tache persistante, tout à fait caractéristique.

Dans les laboratoires de chimie, on fait l'essai plus rigoureusement, en traitant la graine préalablement concassée par les dissolvants ordinaires des corps gras, l'éther ou le sulfure de carbone.

L'huile extraite de la graine de glaucie par la pression à froid est inodore et insipide, elle a une couleur jaune clair; sa densité est égale à 0,913; par le repos, il s'en sépare à la longue une matière cristallisable, présentant tous les caractères de la margarine. Cette huile peut être employée dans l'économie domestique, comme comestible ou pour l'éclairage; dans les arts, elle peut être utilisée pour la fabrication des savons, ou bien encore pour délayer les couleurs dans la peinture.

La pression à chaud donne un produit plus coloré, possédant une légère odeur qui rappelle celle de la plante; extraite par l'un ou l'autre procédé, l'huile de glaucie absorbe lentement l'oxygène de l'air et, de même que toutes les huiles siccatives, elle ne se solidifie pas par l'action de l'acide hyponitrique.

Le sulfure de carbone enlève à la graine de pavot cornu la totalité de la matière grasse; le traitement fait à froid dans un grand appareil à épuisement continu fournit en très-peu de temps, d'une part le tissu cellulaire de la graine débarrassée d'huile, et d'une autre part une solution lim-

pide du corps gras dans le dissolvant employé; par une simple distillation, faite à une température modérée au moyen de la vapeur, on obtient comme résidu dans la chaudière le liquide huileux conservant encore l'odeur alliacée propre au sulfure de carbone; on ajoute alors un peu d'eau chaude, puis on fait passer dans le mélange de la vapeur à 100 degrés. L'épuration se fait ainsi très-rapidement, l'odeur sulfurée disparaît, et, après un repos de vingt-quatre heures, on peut séparer par décantation la partie huileuse surnageant une eau trouble, un peu acide.

J'ai cru d'abord que ce mode d'extraction pourrait être substitué avantageusement au procédé ordinaire par la pression à froid et à chaud; il donne en effet très-facilement la totalité du corps gras, et il est d'ailleurs fort peu coûteux, parce que, avec une disposition convenable des appareils de condensation, il ne se perd presque pas de dissolvant; enfin le produit huileux est complétement épuré au sortir de l'atelier de fabrication.

A côté de ces avantages incontestables, j'ai rencontré, sans m'y attendre, un inconvénient qu'il est utile de signaler, pour le cas surtout où d'autres expérimentateurs voudraient appliquer en grand un procédé semblable pour l'extraction et la purification d'autres corps gras naturels, solides ou liquides.

L'huile retirée de la graine de glaucie par la pression à froid est un corps gras neutre, tout à fait semblable aux huiles grasses naturelles fournies par un grand nombre de fruits et de graines; elle est sans action sur le papier bleu de tournesol humecté d'eau; traitée par la litharge en poudre fine, en présence de l'eau, à la température de l'ébullition, elle se saponifie lentement, en produisant une masse emplastique molle, blanchâtre et un principe doux, liquide, sirupeux, incolore, qui n'est autre chose que la glycérine.

L'huile extraite par le sulfure de carbone au contraire

est un acide gras, rougissant le papier de tournesol bleu, formant à froid, avec une dissolution alcaline faible de potasse ou de soude, un savon entièrement soluble dans l'eau, se combinant avec l'oxyde de plomb sans élimination de glycérine, se comportant enfin dans toutes ses réactions de la même manière que l'acide oléique des huiles siccatives.

Je me propose de rechercher ultérieurement la cause de ce phénomène; au moment où je l'ai constaté, le liquide trouble séparé du corps gras par décantation, après avoir été retiré de la chaudière, venait d'être jeté; d'un autre côté, le tourteau épuisé avait été incinéré, en sorte qu'il m'a été impossible de vérifier comment l'acidification du corps gras neutre s'est opérée. J'évite ici à dessein les hypothèses sur ce sujet : il est complexe, il doit être traité et résolu expérimentalement; j'espère pouvoir l'éclaircir prochainement.

L'hectolitre de la graine de pavot cornu séchée à l'air libre pèse $65^{kil},6$; la dessiccation complète dans une étuve chauffée à 110 degrés lui fait perdre 7,97 ou à peu près 8 pour 100 de son poids d'humidité, qu'elle reprend en partie par une nouvelle exposition à l'air.

Un kilogramme de la graine supposée tout à fait sèche renferme 425 grammes d'huile, que l'éther enlève parfaitement et d'une manière complète.

Le même poids de la graine simplement séchée à l'air, traitée par l'éther six mois après la récolte, cède à ce dissolvant 391 grammes d'huile; or un hectolitre de cette graine pesant $65^{kil},6$ donnerait $25^{kil},65$ de substance huileuse, si on parvenait industriellement à l'extraire en totalité; malheureusement dans la pratique on est loin d'atteindre un aussi beau résultat : le procédé de la pression faite à chaud avec la plus grande force laisse encore 8 à 10 pour 100 d'huile dans le tourteau, de sorte qu'on ne retire en réalité que 20 ou 21 kilogrammes d'huile par hectolitre de graine.

D'après ce que nous venons de voir, et d'après la densité de l'huile égale à 0,913, il faut environ $4^{hect},5$ de graine pour avoir 1 hectolitre d'huile; nous avons admis que la récolte doit s'élever au minimum à 10 hectolitres de graines par hectare, cette quantité donnerait à la pression 190 à 200 kilogrammes d'huile; nous admettons d'après ces données que chaque hectare cultivé dans les conditions où nos observations ont été faites, doit produire annuellement un minimum de 2 hectolitres d'huile, pouvant valoir de 160 à 200 francs.

Le poids de la graine séchée à l'air est au poids de la tige égrenée après la maturité, mais pourvue encore des valves des siliques, dans le rapport de 1 à 3,64; la quantité de graine s'élevant par hectare à 655 kilogrammes, on aura pour la même étendue de terrain 2384 kilogrammes de tiges, qui peuvent servir de combustible dans un pays où le bois est très-rare, et où les paysans et les pauvres pêcheurs chauffent le four avec le chaume des céréales qu'ils ramassent à grand'peine dans les champs.

La graine de glaucie fournit 9,32 pour 100 de cendres, équivalant à 61 kilogrammes pour 10 hectolitres de graines récoltés par hectare; la tige donne à l'incinération 4,58 pour 100 de résidu, soit 109 kilogrammes par hectare; la culture de la plante enlèverait donc annuellement au sol 170 kilogrammes de substances minérales sur l'étendue de terrain que nous prenons pour unité.

Le résidu de la pression, constituant ce qu'on appelle le tourteau, est un engrais puissant qui contient une forte proportion des principaux éléments qu'on recherche dans ces sortes de produits; il retient, avons-nous dit, de 8 à 10 centièmes d'huile, il donne 5,3 pour 100 d'azote, et il laisse par l'incinération 13 pour 100 d'un résidu très-riche en phosphates; ces nombres se rapportent au tourteau sortant de l'huilerie après une quinzaine de jours d'exposition à l'air; dans cet état, il perd 11 pour 100 d'eau par la

dessiccation, ce qui porte la quantité d'azote dans le produit supposé sec, à 6 pour 100 et les cendres phosphatées à 14,6 pour 100; pour 1 hectare le poids du tourteau s'élève à 450 kilogrammes environ, la proportion d'azote qu'il renferme est égale à $23^{kil},85$, et la quantité des matières minérales évaluée d'après le poids des cendres est de $58^{kil},5$.

Au point de vue purement agricole l'analyse des cendres n'était pas indispensable; mais il en était autrement au point de vue physiologique : il était intéressant de déterminer exactement la nature et la proportion des sels alcalins contenus dans la tige et dans les graines. La glaucie n'est pas une plante marine proprement dite : elle croît naturellement sur les bords de la mer, mais elle végète aussi admirablement dans des terrains où la proportion des sels de potasse est de beaucoup supérieure à celle des sels de soude ; j'ai donc cru devoir mettre tous mes soins à faire ces analyses avec exactitude. Malheureusement il manque à mon travail un terme de comparaison : c'est la composition de la cendre de la même plante végétant dans un sol non salé; j'espère l'an prochain pouvoir combler cette lacune avec une portion des tiges cultivées au Muséum, et récoltées au moment de leur maturité.

Les procédés suivis pour faire ces analyses diffèrent en quelques points seulement des méthodes que l'on emploie généralement dans des cas semblables.

On a commencé par doser l'acide carbonique, en traitant la cendre par l'acide azotique étendu, dans un petit ballon taré, muni d'un tube de dégagement contenant du borate de soude et du chlorure de calcium fondu; la perte de poids de l'appareil quand l'opération est terminée, représente exactement la quantité d'acide carbonique dégagé.

Le sable non dissous est recueilli sur un filtre, on le lave à l'eau distillée, on le dessèche bien, puis on le pèse ; il faut le traiter ensuite par une solution faible de potasse, la silice mélangée au sable se dissout, on lave de nouveau la

partie insoluble sur un petit filtre, on calcine dans une capsule en platine et on détermine par la balance la proportion du sable siliceux, qui ne doit pas figurer dans la composition de la cendre ; par différence, on obtient une première quantité d'acide silicique, appartenant à la cendre.

La solution nitrique filtrée renferme une autre quantité de silice en dissolution; pour la séparer, on évapore à siccité, on reprend le résidu salin par de l'acide azotique étendu de 10 fois son poids d'eau, on recueille la silice insoluble, et, après l'avoir pesée, on en ajoute la quantité à celle de la silice séparée du sable par la potasse dans l'opération précédente.

Il faut procéder alors au dosage du phosphate de fer ; à cet effet, la liqueur acide est additionnée d'ammoniaque de manière qu'elle présente une réaction alcaline bien prononcée : il se fait un dépôt très-abondant que l'on traite par l'acide acétique ; la majeure partie du précipité disparaît, le phosphate de fer seul ne se dissout pas ; on le recueille, on le lave bien et on en détermine le poids en prenant les précautions nécessaires.

Les cendres soumises à l'analyse contenant des sulfates et des chlorures, on ajoute à la liqueur acide précédente un faible excès d'azotate de baryte ; le précipité obtenu sert au dosage de l'acide sulfurique ; après cette séparation, l'azotate d'argent ajouté à la solution donne un précipité qui sert à la détermination des chlorures : cette partie de l'opération ne présente rien de particulier.

Par suite des lavages à l'eau des divers précipités recueillis successivement, la liqueur occupe un volume considérable. Avant de procéder au dosage des autres matières, on sépare à la fois la baryte et l'oxyde d'argent qui restent en dissolution, au moyen de l'acide sulfurique étendu, mélangé avec de l'acide chlorhydrique pur ; on n'a pas à

craindre ici la précipitation de la chaux à l'état de sulfate, parce que la solution est très-étendue ; on sépare par le filtre le mélange de sulfate de baryte et de chlorure d'argent.

A ce moment, on précipite le reste de l'acide phosphorique au moyen du perchlorure de fer pur en présence de l'acétate d'ammoniaque en excès ; on porte à l'ébullition pour précipiter tout le phosphate de fer, mais il se dépose en même temps une quantité plus ou moins grande d'acétate de fer polybasique ; tant que la liqueur est bouillante, elle reste à peu près incolore; il faut avoir soin de la maintenir à 100 degrés pendant toute la durée de la filtration, car elle se colore un peu par le refroidissement, et il y aurait à craindre dans ce cas la perte d'une portion de l'acide phosphorique.

Le précipité recueilli, lavé soigneusement, doit être séché, puis calciné, après avoir été détaché avec précaution du filtre, qui est lui-même brûlé sur le couvercle du creuset ; on analyse à part le phosphate de fer par le procédé ordinaire ; mais comme moyen de contrôle, après avoir dosé l'oxyde de fer, et déterminé par différence la proportion d'acide phosphorique, il est bon de doser directement cet acide uni à l'ammoniaque, en calcinant le sel avec un poids connu d'azotate de plomb pur.

Il reste généralement un peu de fer dans la liqueur filtrée, séparée du phosphate de fer ; l'oxyde de manganèse contenu dans les cendres s'y trouve aussi en entier ; on précipite ces métaux à l'état de sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque, on redissout le mélange des deux sulfures réunis sur un filtre dans un peu d'eau régale, puis on évapore pour chasser l'excès d'acide et compléter la suroxydation du fer ; la séparation se fait ensuite au moyen du succinate d'ammoniaque, et l'on dose finalement le manganèse à l'état d'oxyde rouge.

Il ne reste plus à chercher que la chaux, la magnésie et les alcalis. La première se dose à l'état de sulfate, après avoir été précipitée à l'état d'oxalate. La détermination de la magnésie en présence des alcalis ne présente aucune difficulté, dans notre analyse; il faut commencer par évaporer la solution à siccité, et chauffer ensuite le résidu à une température suffisamment élevée pour chasser complétement les sels ammoniacaux; on redissout le produit dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis on ajoute de l'eau de baryte pour précipiter la magnésie; on porte à l'ébullition et on sépare au moyen du filtre le précipité magnésien, mélangé le plus souvent avec un peu de carbonate de baryte, et même un peu de baryte caustique difficile à enlever complétement par le lavage. Le traitement du précipité par l'acide sulfurique faible donne la magnésie isolée à l'état de sulfate soluble; on la dose sous cette forme après évaporation et calcination.

Quant aux sels alcalins restants, on les sépare de l'excès de baryte également par l'acide sulfurique. On évapore à siccité, et on calcine au rouge vif. Le résidu de cette opération est formé de sulfates alcalins, on le pèse, puis on détermine la potasse au moyen du chlorure de platine; la soude peut se doser par différence, mais il est préférable, après avoir éliminé l'excès du réactif platinique par l'hydrogène sulfuré, de prendre directement le poids de sulfate de soude, comme nous l'avons fait déjà pour le sulfate de magnésie.

Au lieu de faire la séparation de la magnésie des sels alcalins par la baryte, il est plus simple d'ajouter au mélange évaporé un poids connu, 1 gramme par exemple, de carbonate de soude effleuri et parfaitement pur, ne contenant pas surtout de traces de sels de potasse; on calcine le tout au rouge cerise dans un creuset en platine, on reprend par l'eau chaude pour dissoudre les sels alcalins, la magnésie

reste seule à l'état insoluble; on la réunit sur un filtre, et on la dose après un lavage suffisant, sous forme de magnésie caustique. La dissolution filtrée renferme la potasse et la soude de la cendre, et de plus la soude ajoutée; on sursature par l'acide sulfurique pur, on évapore à sec, puis on termine la séparation comme dans le premier procédé; il faut avoir soin seulement de retrancher de la quantité de sulfate de soude trouvée celle qui correspond au poids du carbonate de soude ajouté; or on connaît très-exactement cette quantité en traitant à part une autre portion du même carbonate de soude par l'acide sulfurique, et calcinant à une température suffisamment élevée pour chasser l'excès d'acide.

Dans la pratique, il est rare de terminer sans accident une analyse aussi longue que celle d'une cendre, où l'on est forcé de faire successivement quinze ou vingt filtrations, avec trois ou quatre évaporations, sans compter les calcinations; d'un autre côté, en voulant faire le dosage de toutes les parties constituantes de la cendre sur une seule et même portion de la matière, on arrive péniblement à mener une opération à bonne fin; d'ailleurs, les chances d'erreur augmentent pour le dosage des alcalis en raison du nombre des filtrations : il vaut donc mieux en général fractionner l'analyse, en divisant la liqueur acide débarrassée de la silice en deux parties égales, l'une servant à doser le phosphate de fer, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, la potasse et la soude; la seconde étant destinée au dosage de l'acide phosphorique, de l'oxyde de manganèse, de la chaux et de la magnésie. Nous avons suivi dans notre analyse le procédé le plus long et le plus laborieux; mais, à tout bien considérer, nous pensons que le procédé par fractionnement eût été préférable.

Il est à peu près inutile de rapporter ici les poids des précipités obtenus dans les diverses opérations que nous avons

décrites. Il est plus simple de présenter immédiatement les résultats de l'analyse, calculés pour 100 parties des cendre de la tige et de la graine :

	Cendre de la tige.	Cendre de la graine.
Acide carbonique........	6,387	22,394
Acide sulfurique.........	5,894	0,756
Acide phosphorique	2,397	11,287
Acide silicique..........	4,150	2,763
Chlorure de sodium.......	29,138	1,065
Potasse.................	13,821	5,864
Soude.................	»	1,591
Chaux.................	29,002	38,225
Magnésie...............	3,354	5,952
Sesquioxyde de fer.......	0,823	5,217
Oxyde de manganèse......	0,019	0,695
Sable..................	4,352	3,850
Perte..................	0,663	0,341
	100,000	100,000

On a des résultats plus vrais en calculant la composition centésimale, après avoir retranché de la cendre les matières accidentelles étrangères à sa constitution, comme le sable et le charbon, ainsi que l'acide carbonique formé pendant la combustion, acide dont la quantité est très-variable, suivant le degré de chaleur employé pour l'incinération; cette correction, utile dans un grand nombre de cas, devient indispensable quand on veut avoir des résultats comparables sous le rapport de la composition des cendres d'une plante venue dans des sols différents, ou relativement à la nature et à la proportion des substances minérales existant dans les diverses parties de cette même plante.

En appliquant la correction aux analyses précédentes, on trouve la composition suivante :

	Cendre de la tige.		Cendre de la graine.	
Acide sulfurique. . .	6,654		1,0298	
Acide phosphorique.	2,706		15,3740	
Acide silicique. . . .	4,679		3,7636	
Chlorure de sodium.	32,887	4,4874	1,4507	0,19799
Potasse.	15,601	2,6474	7,9875	1,3554
Soude.	»	»	2.1672	0,54556
Chaux.	32,736	9,3118	52,0670	14,7930
Magnésie.	3,786	1,5103	8,1074	3,2405
Sesquioxyde de fer. .	0,9295	0,2785	7,1062	2,1296
Oxyde de manganèse	0,0215	0,0048	0,9466	0,21287
	100,0000	18,2402	100,0000	22,47497

Si l'on calcule la quantité d'oxygène contenue dans chacune des bases, et qu'on en fasse la somme, en y comprenant bien entendu l'oxygène équivalent au chlorure de sodium, on trouve pour la cendre de la tige 18,24 pour 100, et pour la cendre de la graine 22,47; ce sont les nombres inscrits au bas de la seconde et de la quatrième colonne du tableau précédent.

Il n'est guère possible quant à présent de décider si le sel marin est indispensable ou même simplement utile à la végétation du pavot cornu. Il est certain que ce sel se trouve en grande quantité dans la cendre de la tige, mais il est à remarquer d'un autre côté que la cendre de la graine n'en renferme pas une quantité supérieure à celle qu'on trouve dans la plupart des plantes récoltées loin de la mer dans des terrains non salés.

Si l'on compare maintenant les nombres qui représentent les quantités relatives de potasse et de soude dans les deux espèces de cendres, celle de la tige et celle de la graine, on trouve un rapport très-différent exprimé par $\frac{301}{328}$ pour la première, tandis qu'il s'élève à $\frac{889}{328}$ pour la seconde; ce fait peut avoir de l'intérêt au point de vue physiologique, il montre évidemment que certaines parties des végétaux,

notamment les organes de la fructification, font un choix parmi les éléments salins contenus dans la séve; il serait assez curieux de rechercher si cette préférence s'exerce dans toutes les plantes croissant naturellement sur les bords de la mer : les végétaux cultivés dans les bas champs semblables aux *Polders* de la Hollande jouissent-ils de la même faculté? Ce sont là de pures hypothèses, qu'on peut avancer, sauf à les vérifier ensuite. Les questions de cette nature sont faciles à poser; mais quand il s'agit de les résoudre, on les trouve généralement plus compliquées qu'on ne se l'imagine d'abord en ne considérant que quelques cas particuliers.

Le sable calcaire remplissant les interstices des galets constitue le véritable sol dans lequel le pavot cornu puise sa nourriture. Ce sable traité par l'acide chlorhydrique se dissout en partie avec une vive effervescence, due au dégagement d'acide carbonique. Il contient un peu de phosphate et de sulfate de chaux; le lavage lui enlève des traces de chlorure de sodium; il renferme, en outre de ces substances, une assez grande quantité de matière organique décomposable par la chaleur avec dégagement d'ammoniaque; en somme, il présente tous les éléments des sols fertiles, sauf l'argile; sa constitution physique le rend stérile pour un grand nombre de végétaux, mais les plantes vivaces, munies de longues et fortes racines s'enfonçant profondément dans le sol, peuvent y croître et y fructifier parfaitement.

On a suivi pour l'analyse de ce sable à peu près le même procédé qui a été employé pour la cendre; sa composition toutefois étant moins compliquée, l'analyse est par cela même plus facile : il a fallu cependant faire ici une opération spéciale pour le dosage de l'azote, la proportion de cet élément a été déterminée par le procédé de M. Peligot, en transformant tout l'azote en ammoniaque au moyen de la chaux sodée, et recueillant les vapeurs alcalines dans de l'acide sulfurique titré. On a dû prendre un poids assez

considérable, pour doser les substances dont la proportion est la plus faible, tels sont les chlorures et les phosphates; relativement à l'azote, on n'a pu placer dans le tube à analyse que 20 grammes du sol sablonneux, la capacité du tube ne permettait pas d'en employer davantage. Voici la composition trouvée ramenée par le calcul à 1000 parties :

Acide carbonique.......... ..	52,200
Acide phosphorique....	0,630
Acide sulfurique.............	0,068
Chlorure de sodium........ ..	0,124
Chaux......	64,800
Magnésie........	0,756
Oxyde de fer.................	2,370
Oxyde de manganèse...........	Traces.
Azote de la matière organique....	0,300
Sable quartzeux..	873,200
Matière organique et perte......	5,552
	1000,000

Il a été impossible de constater la présence de la potasse dans l'eau de lavage de 500 grammes de sable, réduite par l'évaporation de 1 litre à 2 centimètres cubes; l'addition du chlorure de platine à ce liquide n'a produit aucun précipité; par l'évaporation spontanée, le mélange n'a donné que des aiguilles rouges du sel double de platine et de sodium très-solubles.

La végétation du pavot cornu telle que nous l'avons observée, ayant lieu dans toute l'étendue du terrain, enlève annuellement au sol 18^k,5 de potasse par hectare, d'après la composition des cendres; ce n'est sans doute pas une quantité considérable, cependant la plante doit la prendre quelque part. Il existe à la vérité des grains de roches feldspathiques dans le sable de mer; mais avant d'y chercher la source de la potasse, il est nécessaire de faire de nouvelles expériences, de soumettre par exemple au lavage

8 à 10 kilogrammes du sable ramassé dans toute la profondeur du banc, jusqu'aux points où les extrémités des racines peuvent atteindre. Quel que soit le résultat de cette épreuve relativement à la présence ou à l'absence de la potasse à l'état de sel soluble dans le sol en question, il ne modifiera pas sensiblement la composition rapportée ci-dessus.

La source des principes élémentaires des plantes a été l'objet de recherches nombreuses, dont quelques-unes ont servi à illustrer leurs auteurs; il faut bien avouer cependant que cette mine exploitée si activement depuis la fin du dernier siècle est bien loin d'être épuisée. La question, envisagée superficiellement, peut être considérée comme à peu près résolue; ce n'est qu'en cherchant à pénétrer dans le fond du sujet, qu'on voit apparaître les difficultés. Autrefois avant Bacon on raisonnait beaucoup, on n'expérimentait pas; aujourd'hui nous voyons l'excès contraire : les expériences abondent, et le plus souvent la logique fait défaut; je cherche à éviter ce double écueil, en m'abstenant d'abord d'avancer ici des hypothèses sur le mode d'assimilation et le rôle des alcalis dans les plantes, et en ne rapportant pas d'un autre côté les résultats contradictoires de nombreuses expériences, faites dans le but de vérifier des idées préconçues sur ces mêmes sujets.

L'épuisement complet du sol par la culture du pavot cornu est à craindre dans les endroits où le vent n'amène pas le sable marin calcaire azoté, que nous connaissons; il faut s'attendre, en outre, à rencontrer des places moins fertiles, où les plantes ne prennent qu'un faible accroissement : ce sera le cas alors d'employer les engrais artificiels, formés avec les varechs et les débris organiques de toute sorte, rejetés pendant les gros temps en masses énormes tout le long de la côte. Malgré leur abondance, ces matières ne sont pas encore utilisées : les cultivateurs du pays, ne les ayant pas vu employer comme engrais, n'en connaissent

pas la valeur ; ils ne se doutent pas qu'on puisse en tirer parti.

Quant aux sols purement calcaires, éloignés des bords de la mer, dans lesquels la matière assimilable est en faible proportion et où elle ne se renouvelle pas, la culture du pavot cornu les aurait bientôt épuisés, elle ne pourrait pas plus qu'aucune autre culture se faire avantageusement sans engrais ; il faudrait dans ces conditions rendre au sol les matériaux nécessaires à la vie de la plante, en quantité équivalente à celle qui a été enlevée par les récoltes. S'il était possible d'utiliser dans ce but les tourteaux de la graine avec la cendre des tiges, on arriverait à conserver au sol d'une manière économique une fertilité relative en quelque sorte indéfinie.

Évaluation du rendement de la glaucie.

Il nous manque quelques données pour établir d'une manière certaine le prix de revient de la graine de glaucie ; les essais ayant été faits sur une petite étendue, les frais généraux sont très-élevés, et si l'on devait tenter une entreprise dans les conditions où nous nous sommes placés, au lieu de réaliser des bénéfices, on éprouverait à coup sûr des pertes plus ou moins fortes.

Pour que l'opération fût avantageuse, il faudrait l'entreprendre sur une grande échelle ; alors les dépenses occasionnées pour les constructions, la surveillance, l'entretien et le renouvellement du cheptel vivant et du cheptel mort, etc., seraient très-faibles, relativement à la portion du capital de fonds, employé pour l'acquisition du terrain, son défrichement et sa mise en valeur, et relativement surtout à la partie du fonds de roulement destiné à couvrir les frais annuels de la récolte, à entretenir la fertilité du sol, à en payer la rente, et à amortir la somme dépensée pour l'éta-

blissement d'une culture pérenne; en d'autres termes, il n'en coûterait pas beaucoup plus en frais généraux pour exploiter 200 hectares que pour en cultiver 10. C'est un point essentiel et qu'il ne faut pas perdre de vue ; mais on doit remarquer aussi que son importance est subordonnée aux conditions spéciales d'une culture isolée, indépendante de toute autre culture, et qu'elle s'amoindrirait beaucoup dans le cas d'une exploitation mixte, telle qu'elle pourrait être entreprise par les cultivateurs du pays.

Les frais de culture du pavot cornu, évalués approximativement dans l'hypothèse d'une exploitation de 100 hectares, s'élèvent annuellement à $110^{fr},77$ par hectare; nous attribuons au sol une valeur maximum de 80 francs, en remarquant que des terrains semblables ont été aliénés récemment par l'État au prix de 50 francs. Les frais d'établissement ne se répètent pas chaque année, ils ne doivent se renouveler que de loin en loin, comme dans les autres cultures pérennes, par exemple celles de la garance, du houblon, de la luzerne, etc. Nous portons à douze années la durée d'une plantation, et d'après nos observations, nous comptons que l'entreprise ne commence réellement à donner des produits que la troisième année ; les dépenses accumulées pendant ces trois ans constituent ainsi un capital à amortir successivement, pendant la durée de la culture, c'est-à-dire en douze ans; on répartit sur chacune de ces douze années la somme que donne le calcul, de sorte qu'au moment où il faut renouveler la plantation, les dépenses premières se trouvent entièrement soldées.

Les autres données, servant à établir la valeur de l'huile de pavot cornu, ont été puisées dans le pays, d'après le prix de la journée de travail des ouvriers et des attelages, en prenant pour terme de comparaison des travaux analogues; toutes les évaluations d'ailleurs ont été élevées au maximum; c'est ainsi que la rente de la terre est portée annuellement à 4 francs par hectare représentant un capital de

80 francs, tandis que le terrain ne vaut réellement pas la moitié de cette somme. Nous nous plaçons à dessein dans les conditions les moins favorables à notre projet; d'un autre côté, nous avons la conviction qu'une exploitation bien dirigée produirait par hectare une quantité de graine supérieure à celle que nous avons obtenue, en dépensant pour cet effet une somme bien inférieure à celle qui résulte de notre évaluation.

Valeur du pavot cornu.

Ensemencement de 1 hectare à la volée. . .	2
Valeur de 15 litres de graines.	8
Binotage du terrain pour recouvrir et enfouir la graine.	65
Eclaircissement à la main et repiquage.	35
Rente du terrain pendant trois ans.	12
	122

Frais annuels.

Amortissement, la plantation devant durer douze ans.	16,79
Récolte.	25
Engrais.	30
Rente et dépenses générales.	39
	110,77

La récolte étant de 655 kilogrammes de graines, le prix de revient de ce produit est de 16,90 les 100 kilogrammes ou 11^{fr},07 l'hectolitre.

Dans la fabrication par la pression à chaud, on obtient facilement de 31 à 32 kilogrammes d'huile par 100 kilogrammes de graines; les frais d'extraction pour 100 kilogrammes d'huile ne dépassant pas 6 francs, les 65500 kilog. de graines récoltées sur une étendue de 100 hectares produiront 20660 kilogrammes d'huile, et occasionneront une dépense de 12316^{fr},60; mais il est à remarquer

que l'on doit retrancher de cette somme le prix de 44540 kilogrammes de tourteaux, dont la valeur comme engrais n'est pas douteuse ; nous portons ce prix à 3000 francs, représentant précisément les dépenses annuelles, faites dans l'exploitation pour conserver au terrain toute sa fertilité ; après cette déduction, il reste une somme de 9316,60, et le prix de revient de l'huile se trouve établi à 45 francs les 100 kilogrammes ou environ 41 francs l'hectolitre.

La valeur d'une huile dépend de ses qualités et des usages auxquels elle peut servir ; l'huile de corblet possédant toutes les propriétés de l'huile d'œillette, il eût été naturel de lui attribuer une valeur égale à celle de ce produit. Notre évaluation cependant ne va pas à beaucoup près jusque-là ; nous nous contentons d'assigner à notre huile la valeur vénale des huiles ordinaires des graines indigènes, en doublant simplement le prix de revient établi ci-dessus ; on trouve ainsi que le bénéfice annuel de l'exploitation s'élève à 9300 francs pour 26000 francs environ de capital engagé : c'est un revenu assuré de plus de 36 pour 100.

En terminant ce Mémoire, je crois devoir appeler sérieusement l'attention des médecins sur les propriétés thérapeutiques de la glaucie. Cette plante a figuré anciennement avec honneur dans les matières médicales ; elle fournit un suc jaune, d'une saveur amère un peu âcre ; ce suc est presque semblable par l'aspect, par l'odeur et par la saveur à celui qui s'écoule des incisions faites aux capsules du pavot ; comme ce dernier, il donne par l'évaporation un extrait noir, consistant, qui paraît doué de propriétés actives. La composition chimique de ce produit est cependant bien différente de celle de l'opium, car il ne renferme pas de

traces du principe immédiat basique, auquel le suc épaissi du pavot de l'Orient doit ses vertus calmantes.

On a prétendu que le suc de glaucie pris à l'intérieur produit le délire et occasionne des convulsions. Le fait n'est pas impossible, mais il est douteux; car j'ai vu maintes fois employer sans danger une assez forte dose d'une teinture vineuse de la plante en question.

Le maire de Cayeux, M. Fournier, a toujours chez lui une provision de ce médicament qu'il emploie avec succès dans plusieurs maladies, mais surtout à titre de vulnéraire, pour prévenir les suites fâcheuses des chutes graves et des contusions.

Les feuilles écrasées, appliquées en guise de cataplasme sur les plaies récentes non enflammées, produisent aussi de bons effets ; dans ce cas le remède agissant localement, on conçoit mieux son efficacité. Les habitants de la côte ont grande confiance dans les vertus du corblet : en faisant macérer la racine fraîche de la plante à la dose de 100 grammes dans une bouteille de vin généreux, ils obtiennent un remède énergique, propre à la guérison des rhumatismes et spécialement de la sciatique. Il est permis de n'avoir pas une foi entière dans la puissance de ce médicament, mais il ne faut pas cependant le rejeter sans examen; l'essai en est facile, peu coûteux, et je crois sans danger : il appartient aux médecins éclairés d'établir expérimentalement le degré de confiance qu'on peut lui accorder.

RECHERCHES SUR L'ACIDE LACTIQUE;

PAR M. AD. WURTZ.

Le propylglycol, exposé à l'action de l'air sous l'influence du noir de platine, se convertit en acide lactique (1). J'ai cru pouvoir conclure de ce fait que le propylglycol est l'alcool correspondant à l'acide lactique. On peut, en effet, comparer la réaction dont il s'agit à la transformation bien connue de l'alcool en acide acétique, sous l'influence de l'air et du noir de platine :

$$\underbrace{\text{Є}^2\text{H}^6\text{Ѳ}}_{\text{Alcool.}} + \text{Ѳ}^2 = \underbrace{\text{Є}^2\text{H}^4\text{Ѳ}^2}_{\text{Ac. acétique.}} + \text{H}^2\text{Ѳ},$$

$$\underbrace{\text{Є}^3\text{H}^8\text{Ѳ}^2}_{\text{Propylglycol.}} + \text{Ѳ}^2 = \underbrace{\text{Є}^3\text{H}^6\text{Ѳ}^3}_{\text{Ac. lactique.}} + \text{H}^2\text{Ѳ}.$$

Lorsque l'alcool se transforme en acide acétique, on peut admettre que l'oxygène se porte sur le radical éthyle $\text{Є}^2\text{H}^5$ qui se modifie par substitution pour se transformer en acétyle $\text{Є}^2\text{H}^3\text{Ѳ}$. Les formules de l'alcool

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2\text{H}^5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ѳ}$$

et de l'acide acétique

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}^2\text{H}^3\text{Ѳ}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{Ѳ}$$

expriment précisément ce mode de substitution.

---

(1) J'ai déjà fait remarquer (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 445) que cette opération ne réussit pas toujours, et que souvent l'oxydation va trop loin.

Il est permis de penser que les choses se passent de la même manière dans l'oxydation du propylglycol, et que le radical propylène de celui-ci C^3H^6 se modifie par substitution pour se transformer en un radical oxygéné C^3H^4O qu'on peut appeler *lactyle*. Les formules suivantes exprimeraient ces relations :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Propylglycol.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Ac. lactique.}}.$$

L'acide lactique se rattachant à un alcool diatomique doit être envisagé lui-même comme un acide diatomique (1). Dérivant du propylglycol, il ne doit renfermer comme lui que 3 atomes de carbone. On sait que les belles expériences de M. Strecker, sur la transformation de l'alanine $C^3H^7AzO^2$ en acide lactique pouvaient faire supposer qu'il en est ainsi. Néanmoins ce point de la science ne paraissait point fixé définitivement, puisque M. Strecker, à l'exemple de Gerhardt, proposait récemment de représenter l'acide

---

(1) Dans les premières communications que j'ai faites à ce sujet, j'ai qualifié l'acide lactique de bibasique. En effet, jusqu'ici les chimistes ont employé indistinctement les termes bibasique et diatomique pour exprimer certaines propriétés, ou un certain état des corps simples ou composés. Ainsi on dit indifféremment que le soufre est un élément bibasique ou diatomique, que les glycols sont des alcools bibasiques ou diatomiques. Je crois qu'il est utile d'établir une distinction entre ces termes, d'employer le mot *atomique* pour exprimer la complication moléculaire d'un corps, ou l'état de condensation du type auquel on le rapporte, et je propose de restreindre le sens du mot *basique* en ne l'appliquant qu'à exprimer l'idée de la capacité de saturation d'un acide. Ainsi l'acide lactique est un acide diatomique, car il dérive d'un alcool diatomique, et il se rattache au type diatomique $\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$. Il n'est bibasique qu'exceptionnellement, dans le sens restreint du mot, puisque ordinairement il ne sature que 1 atome de base et qu'on ne connaît qu'un ou deux lactates de la forme $\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ R^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

lactique ordinaire par la formule

$$C^6H^{12}O^6,$$

tandis qu'il exprime la composition de l'acide sarcolactique par la formule

$$C^3H^6O^3.$$

Mes recherches n'ont point porté jusqu'ici sur ce dernier acide : je me suis occupé exclusivement de l'acide lactique ordinaire, produit de la fermentation du sucre, et je crois avoir démontré que cet acide est un des plus simples de la chimie organique, qu'il ne renferme que 3 atomes de carbone, qu'il est diatomique et qu'on peut représenter sa constitution par la formule rationnelle

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \text{ (1)}.$$

Je me propose de décrire ici les expériences que j'ai faites à ce sujet. Ces expériences ne sont point terminées. Mais un chimiste allemand fort habile (2), ayant contesté récemment les conclusions que j'ai cru pouvoir en tirer, je crois qu'il est utile de faire connaître, dans tous leurs détails, les faits que j'ai observés jusqu'aujourd'hui, afin de donner une base solide à la discussion qui doit terminer ce travail.

I. *Chlorure de lactyle.* — Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur le lactate de chaux bien sec. Il suffit de chauffer légèrement un mélange de 2 parties de perchlorure avec 1 partie de lactate, pour qu'il s'en dégage des vapeurs abondantes qui se condensent dans le récipient en un liquide incolore, mélange de chloroxyde de phosphore et d'un chlorure organique. Il est très-difficile

---

(1) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1228. Juin 1858.

(2) *Voir* l'extrait du Mémoire de M. Kolbe inséré à la p. 192 de ce volume des *Annales*.

de séparer ces deux produits, car le chlorure organique se décompose partiellement par la distillation, et son point d'ébullition n'est pas situé à une grande distance de celui du chloroxyde. Néanmoins lorsqu'on distille de petites portions d'un mélange des deux chlorures, le chloroxyde passe le premier, et si l'on change le récipient lorsque le thermomètre a dépassé 140 degrés, on recueille une petite quantité d'un liquide incolore dont voici l'analyse :

I. $0^{gr},258$ de matière ont donné $0^{gr},262$ d'acide carbonique et $0^{gr},079$ d'eau.

II. $0^{gr},446$ de matière ont donné $0^{gr},450$ d'acide carbonique et $0^{gr},126$ d'eau.

III. $0^{gr},494$ de matière ont donné 0,531 d'acide carbonique et 0,149 d'eau.

IV. $0^{gr},276$ de matière ont donné 0,563 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.				
	I	II.	III.		Théorie.
Carbone...	27,69	27,51	29,31	C^3...	28,34
Hydrogène.	3,39	3,13	3,35	H^4...	3,15
Oxygène...	»	»	»	O...	12,61
Chlore....	»	»	50,46	Cl^2..	55,90
					100,00

Quoique les nombres trouvés par l'expérience et ceux que donne la théorie ne s'accordent pas autant qu'on peut le désirer, je pense néanmoins que les analyses précédentes ne laissent pas de doute sur la composition du corps en question, qu'il a été impossible d'obtenir à l'état de pureté.

Celui-ci possède une composition exprimée par la formule $C^3H^4OCl^2$. C'est un chlorure analogue au chlorure d'acétyle et qui se forme en vertu d'une réaction semblable

à celle qui donne naissance à ce dernier corps :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^4O} \\ \mathrm{H\,Ca}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2} + 2\mathrm{PCl^5} = 2\mathrm{POCl^3} + \mathrm{C^3H^4OCl^2} + \mathrm{HCl} + \mathrm{ClCa}.$$

Lactate de chaux. — Perchlorure de phosphore. — Chloroxyde de phosphore. — Chlorure de lactyle.

En raison de l'origine du chlorure dérivé de l'acide lactique et de l'analogie de son mode de formation avec celui des chlorures des acides monobasiques, et enfin de la faculté qu'il possède de pouvoir régénérer de l'acide lactique, on peut le nommer *chlorure de lactyle* et on peut représenter sa constitution par la formule rationnelle

$$(\mathrm{C^3H^4O})''\mathrm{Cl^2}.$$

Le chlorure de lactyle est un liquide incolore au moment de sa préparation, mais qui noircit bientôt, lorsqu'on le conserve, en dégageant de l'acide chlorhydrique (1). Son point d'ébullition paraît situé au-dessus de 140 degrés; mais le produit se décompose partiellement par la distillation et le thermomètre monte jusqu'à 180 ou 190 degrés.

Le chlorure de lactyle tombe au fond de l'eau et finit par s'y dissoudre en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloropropionique (Ulrich) (2). Lorsqu'on sature la liqueur acide avec précaution par de l'oxyde d'argent, en ajoutant celui-ci par petites portions et en chauffant doucement jusqu'à ce que, après l'addition d'une nouvelle portion d'oxyde, celui-ci ne se transforme plus en chlorure, la liqueur renferme du lactate régénéré. J'ai transformé ce

---

(1) L'analyse n° 3 se rapporte à un liquide partiellement décomposé dans ces conditions.

(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 229. Par cette propriété le chlorure de lactyle se montre identique au chlorure de propionyle chloré, et je suis d'avis qu'on peut lui appliquer indifféremment les deux noms, suivant qu'on veut exprimer ses relations avec l'acide lactique ou avec l'acide propionique.

lactate en lactate de chaux soluble dans l'alcool. Ce sel a donné à l'analyse 18,4 pour 100 de calcium. Il a été partiellement transformé en lactate de zinc.

II. *Éther chlorolactique.* — Le chlorure de lactyle réagit d'une manière très-énergique sur l'alcool absolu : il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'éther chlorhydrique et un nouvel éther que l'eau précipite du liquide alcoolique au sein duquel il s'est formé. Il est facile de préparer de grandes quantités de ce composé éthéré, en traitant par l'alcool concentré le mélange de chlorure de lactyle et de chloroxyde de phosphore obtenu par l'action du perchlorure sur le lactate de chaux. L'eau ajoutée au liquide alcoolique dissout l'éther phosphorique formé, et précipite le nouvel éther à l'état impur. On purifie ce dernier en le soumettant à la distillation La plus grande partie du produit passe entre 140 et 150 degrés. C'est le nouvel éther que j'ai nommé *éther chlorolactique*.

Voici les analyses de ce produit :

I. $0^{gr},310$ de matière ont donné 0,498 d'acide carbonique et 0,190 d'eau.

II. $0^{gr},286$ de matière ont donné 0,463 d'acide carbonique et 0,171 d'eau.

III. $0^{gr},320$ de matière ont donné 0,332 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.		
Carbone...	43,81	44,14	»	C^5...	43,95
Hydrogène..	6,80	6,63	»	H^9...	6,59
Chlore.....	»	»	25,66	Cl...	26,00
Oxygène...	»	»	»	O^2...	23,46
					100,00

Ces analyses s'accordent avec la formule

$$C^5H^9ClO^2,$$

que l'on peut écrire

$$\left.\begin{array}{r}[\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\Theta]''\\ [\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5]'\end{array}\right\}\Theta \atop \mathrm{Cl}$$

si l'on veut indiquer les rapports de dérivation que présente le produit dont il s'agit avec l'acide lactique. Que l'on remplace, en effet, le groupe $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^5$ par H et le chlore par le groupe $\mathrm{H}\Theta$, on reproduit la formule de l'acide lactique

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\Theta\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\Theta^2.$$

Dans la formule

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\Theta\\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{array}\right\}\Theta, \atop \mathrm{Cl}$$

le symbole du chlore Cl est placé sous la parenthèse pour marquer précisément ce mode de substitution particulier où Cl remplace $\mathrm{H}\Theta$ ou son équivalent. Il n'est pas inutile de faire remarquer que ce mode de substitution est tout aussi réel que celui où nous voyons le chlore remplacer de l'hydrogène. Ainsi, lorsque nous transformons l'acide lactique $\left.\begin{array}{r}\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\Theta\\ \mathrm{H}^2\end{array}\right\}\Theta^2$ en chlorure de lactyle $\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\Theta, \mathrm{Cl}^2$, nous voyons $2\mathrm{Cl}$ se substituer à $2\mathrm{H}\Theta$ ou $\mathrm{H}^2\Theta^2$. Réciproquement, lorsque sous l'influence de la potasse le chlorure de lactyle régénère l'acide lactique, chaque équivalent de chlore est remplacé, par une substitution inverse à la précédente, par le groupe $\mathrm{H}\Theta$. De même dans l'éther chlorolactique le chlore peut être remplacé par le groupe $\mathrm{H}\Theta$ ou son équivalent $\mathrm{K}\Theta$, l'éthyle par de l'hydrogène et l'acide lactique se trouve ainsi régénéré.

L'éther chlorolactique est un liquide incolore et mobile, doué d'une odeur aromatique très-agréable. Sa densité à

zéro est de 1,097. Il bout à 144 degrés à la pression de $0^m,758$ (la boule et la tige du thermomètre étant baignées par la vapeur) et distille sans altération. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,9. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon..........	0,504
Température du bain.............	218°
Température de la balance.........	15°
Baromètre.....................	$0^m,768$
Capacité......................	212^{cc}
Air restant....................	0

La densité de vapeur théorique serait de 4,726 pour une condensation en 2 volumes (1). Cette densité de vapeur démontre que l'éther chlorolactique, dérivé de l'acide lactique et pouvant le régénérer, ne renferme que 3 atomes de carbone. On peut en conclure que l'acide lactique lui-même, dont la molécule ne se dédouble pas en donnant naissance au chlorure de lactyle et à l'éther chlorolactique, ne renferme, comme ces composés, que 3 atomes de carbone.

Lorsqu'on chauffe l'éther chlorolactique en vase clos avec de la potasse, il se dédouble en alcool, chlorure de potassium et acide lactique selon l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O}_{\text{Éther chlorolactique.}} + 2KHO = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O + KCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H \\ K \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Lactate de potasse.}}.$$

Cette réaction me semble justifier le nom d'éther chlorolactique et la formule

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ Cl. \end{matrix}\right\} O,$$

(1) $H^2O = 2$ volumes.

Mais il est à remarquer qu'au chlore de l'éther chlorolactique on peut aussi substituer de l'hydrogène, comme l'a prouvé M. Ulrich, et rentrer alors dans la série propionique. Le nom d'éther chloropropionique proposé par M. Kolbe pour l'éther dont il s'agit, et la formule

$$\left.\begin{matrix}[C^3(H^4Cl)O]' \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O,$$

conviennent pour exprimer cette dernière réaction.

III. *Ether lactique.* — On obtient ce composé par la réaction de l'éther chlorolactique sur l'éthylate de soude :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^4O \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O + \atop Cl.}_{\text{Éther chlorolactique.}} \left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ Na\end{matrix}\right\} O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^4O \\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther lactique.}} + ClNa.$$

On dissout dans l'alcool absolu une quantité de sodium correspondant au chlore de l'éther chlorolactique que l'on veut décomposer, et on ajoute l'éther chloré, par petites portions, à la solution d'éthylate de soude. Il se manifeste immédiatement une réaction qui donne naissance à un précipité de chlorure de sodium. Pour compléter cette réaction, on chauffe quelques heures au bain-marie le liquide enfermé dans un matras scellé à la lampe. Après le refroidissement, on soumet le tout à la distillation, en plaçant le ballon dans un bain d'huile. Il passe d'abord de l'alcool; mais le thermomètre s'élève bientôt au-dessus de 150 degrés. A ce moment on change de récipient pour recueillir l'éther lactique qui distille. On peut en extraire une certaine quantité du liquide qui a passé entre 90 et 150 degrés, soit en soumettant ce liquide à une nouvelle distillation, soit en le mélangeant à une solution de chlorure de calcium. On purifie le produit obtenu par une nouvelle distillation.

A l'état de pureté l'éther lactique est un liquide transparent et mobile, doué d'une odeur éthérée agréable. Il bout à 156°,5 sous la pression de $0^{m},757$. Sa densité à zéro est est de 0,9203; sa densité de vapeur a été trouvée de 5,052. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon.........	$0^{gr},524$
Température du bain............	246°
Température de la balance........	17°,5
Baromètre.................	$0^{m},761$
Capacité du ballon............. .	240^{cc}
Air restant....................	$2^{cc},5$

La densité de vapeur calculée serait de 5,055 pour une condensation en 2 volumes.

La composition de l'éther lactique se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},3195$ de matière ont donné 0,678 d'acide carbonique et 0,2785 d'eau.

II. $0^{gr},290$ de matière ont donné 0,608 d'acide carbonique et 0,251 d'eau.

III. $0^{gr},320$ de matière ont donné 0,671 d'acide carbonique et 0,284 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone...	57,86	57,17	57,17	G^7...	57,53
Hydrogène.	9,67	9,60	9,85	H^{14}...	9,59
Oxygène...	»	»	»	Θ^3...	32,88
					100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^7H^{14}O^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

confirmée d'ailleurs par la densité de vapeur du produit.

L'éther lactique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse caustique le décompose. Lorsqu'on le fait bouillir avec une lessive alcaline concentrée, dans un appareil où les vapeurs qui s'élèvent, se condensent et refluent sans cesse, il disparaît bientôt. De l'alcool est mis en liberté et il se forme un acide qui sature en partie la potasse employée. Cet acide est l'*acide éthyl-lactique*. Je l'ai analysé en combinaison avec la chaux. Pour obtenir l'éthyl-lactate de chaux, on sature exactement par l'acide sulfurique la potasse qui a servi à decomposer l'éther lactique, on évapore à siccité et on reprend par l'alcool absolu. Celui-ci dissout l'éthyl-lactate de potasse. On ajoute à la solution alcoolique de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, on sépare par le filtre le sulfate de potasse précipité, et on sature exactement la liqueur alcoolique filtrée par de l'hydrate de chaux délayé dans l'eau. On forme ainsi du sulfate et de l'éthyl-lactate de chaux, mais le sulfate de chaux complétement insoluble dans l'alcool se sépare de l'éthyl-lactate soluble. La solution alcoolique suffisamment concentrée laisse déposer ce dernier sel sous la forme de mamelons d'une grande blancheur.

La composition de l'éthyl-lactate de chaux desséché à 100 degrés a été établie par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},371$ du sel cristallisé dans l'alcool et séché à 100 degrés ont donné 0,602 d'acide carbonique et 0,228 d'eau.

II. $0^{gr},211$ du sel cristallisé dans l'eau ont donné 0,3345 d'acide carbonique et 0,139 d'eau.

III. $0^{gr},3185$ de matière ont donné 0,156 de sulfate de chaux.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone...	44,25	43,23	»	C^5...	43,79
Hydrogène.	6,82	7,30	»	H^9...	6,56
Calcium...	»	»	14,40	Ca...	14,59
Oxygène...	»	»	»	O^3...	35,06
					100,00

Ces nombres répondent à la formule

$$C^5H^9CaO^3 = \left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'éthyl-lactate de chaux se dissout très-facilement dans l'eau. La solution aqueuse le laisse déposer en croûtes cristallines et non pas en mamelons, comme la solution alcoolique. Il est d'ailleurs moins soluble dans l'alcool absolu que dans l'eau. L'éther le précipite de sa solution alcoolique concentrée.

J'ai transformé en sel de zinc une portion de l'éthyl-lactate de chaux obtenu, et j'ai constaté que l'éthyl-lactate de zinc ne cristallise point, mais se dessèche en une masse gommeuse.

Je pense que l'acide éthyl-lactique est l'analogue des acides récemment obtenus par M. Heintz, par l'action de l'acide monochloracétique sur l'éthylate et sur le méthylate de soude, et que ce chimiste a nommés acides *éthoxacétique* et *méthoxacétique*. Selon moi, ces corps, formés en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance au lactate diéthylique lui-même (1), constituent les acides éthyl-

(1) M. Heintz, en effet, n'a fait que substituer *l'acide* monochloracétique à *l'éther* monochloropropionique (éther chlorolactique).

glycolique

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2O}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$$

et méthylglycolique

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2O}\\ \mathrm{CH^3}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}. \quad (1)$$

A la vérité l'auteur rejette cette hypothèse, par la raison que les acides dont il s'agit, traités par la potasse caustique, ne sont point dédoublés en alcools et en acide glycolique. Mais nous ferons remarquer qu'il ne saurait en être ainsi, puisque l'éthylglycolate de potassium ne peut point échanger son éthyle contre du potassium. En effet, le glycolate dipotassique n'existant pas, il ne saurait y avoir double décomposition entre l'éthylglycolate monopotassique et l'hydrate de potasse dans le sens indiqué par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2O}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}}_{\text{Ethylglycolate de potasse.}} + \left[\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right] = \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^2O}\\ \mathrm{K^2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}}_{\text{Glycolate dipotassique.}}.$$

Par la même raison l'éther lactique $\left.\begin{matrix}\mathrm{C^3H^4O}\\ (\mathrm{C^2H^5})^2\end{matrix}\right\}\mathrm{O^2}$ ne se dédouble point sous l'influence de la potasse en lactate de potasse et en alcool : il n'existe point de lactate dipotassique, correspondant au lactate diéthylique. Ainsi l'éther lactique, au lieu de se dédoubler selon l'équation

---

(1) M. Boutlerow a récemment exprimé la même opinion. *Bulletin de la Société Chimique de Paris*. Séance du 24 février 1860, p. 146.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Ether lactique.}} + 2\left[\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right] = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Lactate dipotassique.}} + 2\underbrace{\left[\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right]}_{\text{Alcool.}}$$

donne de l'éthyl-lactate de potasse et de l'alcool selon l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Ether lactique.}} + \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O}_{\text{Ethyl-lactate de potasse.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Alcool.}}.$$

L'éther lactique renferme incontestablement deux groupes éthyliques; car on les y introduit successivement d'abord en décomposant le chlorure de lactyle par l'alcool et puis en traitant l'éther chlorolactique par l'éthylate de soude. Mais sous l'influence de la potasse un seul de ces groupes éthyliques peut être enlevé, l'autre est retenu plus fortement. Sous d'autres influences, comme par l'action de l'acide chlorhydrique, peut-être parviendrait-on à enlever le second groupe éthylique à l'acide éthyl-lactique. Ayant chauffé au bain d'huile à une température de 120 à 140 degrés de l'éthyl-lactate de chaux avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, j'ai vu la liqueur noircir légèrement et, la réaction terminée, j'ai pu recueillir une certaine quantité d'un gaz insoluble dans l'eau et brûlant avec une flamme fuligineuse et bordée de vert. Ce gaz était probablement de l'éther chlorhydrique; mais ne l'ayant point analysé, je ne puis rien affirmer à cet égard. Je me propose de reprendre cette expérience.

IV. *Lactaméthane* ou *amide éthyl-lactique*. — Lorsqu'on traite l'éther lactique par l'ammoniaque, on n'observe point une réaction immédiate, mais au bout de vingt-quatre ou de quarante-huit heures la couche éthérée insoluble dans le liquide aqueux a disparu, et il s'est formé de l'alcool et une amide de l'acide éthyl-lactique. Le même corps prend nais-

sance lorsqu'on sature par l'ammoniaque une solution alcoolique d'éther lactique et qu'on chauffe la liqueur ammoniacale en vase clos. Mais il m'a semblé que la substance obtenue dans ces dernières conditions était moins pure. Du moins a-t-elle toujours donné à l'analyse un excès de carbone (1). Il est donc préférable d'employer pour la préparation de la lactaméthane le premier procédé d'ailleurs très-simple, et qui fournit l'amide éthyl-lactique à l'état de pureté par la simple évaporation au bain-marie de la liqueur ammoniacale. Lorsque l'ammoniaque s'est dissipée et que l'eau s'est évaporée, il reste un liquide qui se prend par le refroidissement en une belle masse cristalline formée par de larges larmes brillantes, un peu grasses au toucher. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther; ils fondent de 62 à 63 degrés et donnent un liquide incolore, bouillant à 219 degrés sous la pression de $0^{m},761$ et passant sans altération.

La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az}\Theta^2,$$

qu'on peut écrire

$$\left.\begin{matrix}(\text{C}^3\text{H}^4\Theta)''\text{H}^2\text{Az}\\(\text{C}^2\text{H}^5)\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Cette formule se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},354$ de matière ont donné 0,672 d'acide carbonique et 0,307 d'eau.

II. $0^{gr},4175$ de matière ont donné 0,7955 d'acide carbonique et 0,362 d'eau.

III. $0^{gr},214$ de matière ont donné 0,403 d'acide carbonique et 0,196 d'eau.

---

(1) L'excès de carbone tient peut-être à la formation d'une amide plus éthylée. On comprendrait qu'une telle amide pût prendre naissance s'il se formait une petite quantité d'éthylamine par l'action de l'ammoniaque sur les premières portions de l'éther lactique, éthylamine qui pourrait réagir à son tour sur l'éther lactique non décomposé. Mais ce n'est là qu'une supposition, que je n'ai point vérifiée par l'expérience.

IV. $0^{gr},231$ de matière ont donné $25^{cc},5$ d'azote humide à la température de 18 degrés et sous la pression de $0^{m},7546$.

V. $0^{gr},2855$ de matière ont donné $29^{cc},5$ d'azote humide à 14 degrés et sous la pression de $0^{m},7439$.

En centièmes :

	Expériences.						
	I.	II.	III.	IV.	V.		Théorie.
Carbone..	51,76	51,95	51,35	»	»	C^5..	51,28
Hydrogène	9,62	9,62	10,15	»	»	H^{11}..	9,40
Azote....	»	»	»	12,72	11,86	Az..	11,96
Oxygène..	»	»	»	»	»	O^2..	27,36
							100,00

Il est à remarquer que ces analyses ont donné un léger excès de carbone. Mais cette circonstance ne saurait influer sur la formule que j'ai proposée. Cette formule

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''H^2Az \\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

est rapportée au type hydrate d'oxyde d'ammonium,

$$\left.\begin{matrix}H^4Az \\ H\end{matrix}\right\}O.$$

Elle est analogue à celle par laquelle on peut représenter l'oxaméthane ou l'éther oxamique

$$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''H^2Az \\ C^2H^5\end{matrix}\right\}O \text{ (Balard).}$$

Ce dernier corps se dédouble, lorsqu'on le fait bouillir avec la potasse caustique, en alcool, en oxalate, et en ammoniaque. Sous l'influence de la baryte il donne de l'éthyloxalate de baryte (oxalovinate) et de l'ammoniaque (Liebig). On observe toujours ce dernier mode de dédoublement

lorsqu'on fait bouillir la lactaméthane avec la potasse caustique : il se dégage de l'ammoniaque, et de l'acide éthyl-lactique reste combiné avec la potasse. J'ai transformé cet éthyl-lactate de potasse en éthyl-lactate de chaux qui a été dissous dans l'alcool absolu et précipité par l'éther. Voici l'analyse de ce sel.

$0^{gr},3375$ de matière ont donné 0,547 d'acide carbonique et 0,212 d'eau.

$0^{gr},2075$ de matière ont donné 0,1025 de sulfate de chaux.

En centièmes :

	Expériences		Théorie.
Carbone...	44,19	C^5....	43,79
Hydrogène..	6,94	H^9....	6,56
Calcium....	14,52	Ca....	14,59
Oxygène....	»	O^3....	35,06
			100,00

Le dédoublement de la lactaméthane sous l'influence de la potasse s'accomplit selon l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\mathrm{O})'' \ \mathrm{H}^2\mathrm{Az} \\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5\end{matrix}\right\} \mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\} \mathrm{O} = \left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^3\mathrm{H}^4\mathrm{O})'' \\ \mathrm{C}^2\mathrm{H}^5 \\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}^2 + \mathrm{H}^3\mathrm{Az}.$$

V. *Éther lactobutyrique.* — De l'éther chlorolactique est chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie et en vase clos avec son poids de butyrate de potasse, dissous dans l'alcool absolu. Il se forme du chlorure de potassium. Après le refroidissement, on ajoute de l'eau, qui détermine la séparation d'une couche oléagineuse abondante. Celle-ci est séparée, lavée avec une solution étendue de carbonate de potasse, desséchée sur du chlorure de calcium et distillée. La majeure partie du liquide passe entre 200 et 210 degrés.

On a fait l'analyse de ce produit :

I. $0^{gr},2265$ d'un produit bouillant vers 210 degrés ont donné 0,4725 d'acide carbonique et 0,174 d'eau.

II. $0^{gr},269$ d'un produit provenant d'une autre opération et bouillant à la même température ont donné 0,5715 d'acide carbonique et 0,204 d'eau.

III. $0^{gr}319$ d'un produit bouillant à 208 degrés ont donné 0,667 d'acide carbonique et 0,252 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.				Théorie.
	I.	II.	III.		
Carbone....	56,89	57,93	57,01	C^9...	57,44
Hydrogène..	8,52	8,41	8,76	H^{16}...	8,51
Oxygène....	»	»	»	O^4...	34,05
					100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^9H^{16}O^4 = \left.\begin{matrix}(C^3H^4O)''\\(C^4H^7O)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\} O^2,$$

qui représente un éther mixte dérivé de l'acide lactique $\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\H\\H\end{matrix}\right\} O^2$, par la substitution d'un équivalent d'éthyle à l'un des atomes d'hydrogène typique, l'autre atome d'hydrogène typique étant remplacé par le radical oxygéné butyryle.

Cette formule est confirmée par la densité de vapeur du produit. Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon............	0,692
Température du bain..............	277°
Température de la balance..........	18°
Baromètre........................	$0^{m},7573$
Capacité du ballon...............	221^{cc}
Air restant......................	$0^{cc},5$

On tire de là, pour la densité de vapeur cherchée, le nombre 6,731. La densité de vapeur théorique serait de 6,509 pour une condensation en 2 volumes.

L'éther lactobutyrique constitue un liquide oléagineux insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, neutre au papier, doué d'une odeur rappelant celle de l'acide butyrique. Il bout à 208 degrés. Sa densité à zéro est de 1,028.

Lorsqu'on le fait chauffer avec la potasse caustique dans un tube fermé, il se dédouble en alcool, acide butyrique et acide lactique. La formation de l'alcool dans cette réaction est facile à constater en soumettant à la distillation la lessive alcaline dans laquelle l'éther lactobutyrique s'est dissous. Le résidu étant acidulé par l'acide sulfurique et soumis à la distillation, il passe de l'acide butyrique. On s'en est assuré en transformant cet acide en sel d'argent, dont voici l'analyse :

I. 0gr,427 de matière ont donné 0,390 d'acide carbonique et 0,141 d'eau.

II. 0,4065 de matière ont donné 0,2245 d'argent métallique.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
Carbone.....	24,90	C^4....	24,61
Hydrogène...	3,66	H^7....	3,58
Argent......	55,22	Ag....	55,38
Oxygène.....	»	O^2....	16,43

La liqueur acide, résidu de cette seconde distillation, renferme de l'acide lactique. On s'en est assuré en la neutralisant exactement par la potasse, évaporant à siccité, et reprenant par l'alcool absolu. La solution alcoolique renfermant le lactate de potasse a été précipitée par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, et le sulfate de potasse a été séparé par le filtre. La liqueur alcoolique filtrée a été saturée par de l'hydrate de chaux délayé dans une petite quantité d'eau, soumise à l'ébullition et filtrée de

nouveau. Elle a laissé déposer du jour au lendemain une abondante cristallisation de lactate de chaux, qui a été transformé partiellement en lactate de zinc. Il résulte de ces expériences que, sous l'influence de la potasse, l'éther lactobutyrique se dédouble en acide butyrique, en acide lactique et en alcool :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\ C^4H^7O\\ C^2H^5\end{matrix}\right\rbrace O^2}_{\substack{\text{Éther}\\ \text{lactobutyrique.}}} + 2KHO = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\ H\\ K\end{matrix}\right\rbrace O^2}_{\substack{\text{Lactate}\\ \text{de potasse.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\ K\end{matrix}\right\rbrace O}_{\substack{\text{Butyrate}\\ \text{de potasse.}}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\rbrace O}_{\text{Alcool.}}$$

Il paraît résulter des expériences que j'ai faites à ce sujet que l'éther lactobutyrique se dédouble sous l'influence d'un excès de potasse en alcool, acide butyrique et acide lactique, conformément à l'équation précédente, et non pas en alcool et acide lactobutyrique, lequel dans tous les cas se fût dédoublé en acide lactique et en acide butyrique par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

L'éther lactobutyrique se dissout lentement et à la température ordinaire dans l'ammoniaque aqueuse. Il se forme dans cette circonstance une amide que je n'ai point encore analysée.

Les faits que je viens d'exposer permettent, ce me semble, de considérer l'acide lactique comme un acide diatomique de la forme $\left.\begin{matrix}[C^3H^4O]''\\ H\\ H\end{matrix}\right\rbrace O^2$. Cette formule est dérivée du type diatomique $\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\rbrace O^2$.

M. Kolbe de son côté est d'avis qu'on doit envisager l'acide lactique comme monobasique, et a exposé son opinion dans un Mémoire dont un extrait se trouve inséré à la page 192 de ce volume.

Je vais suivre pas à pas l'argumentation de ce chimiste et

je vais prouver que l'opinion que j'ai énoncée concernant la constitution et la formule de l'acide lactique est justifiée par les faits.

M. Kolbe commence par établir que dans cette question il faut considérer en première ligne les liens étroits de parenté qui existent entre l'acide propionique, l'acide chloropropionique et l'acide lactique qui dérivent les uns des autres par de simples procédés de substitution. Je le veux bien. Mais il ne faut pas oublier d'un autre côté que l'acide lactique dérive aussi du propylglycol, composé diatomique, par un simple procédé de substitution. Et puis il me semble que M. Kolbe fait ici une confusion. L'acide chloropropionique dérive bien de l'acide propionique par la substitution de 1 atome de chlore à 1 atome d'hydrogène : les deux acides peuvent être envisagés comme appartenant au même type. En est-il de même pour l'acide chloropropionique et pour l'acide lactique, et ces deux acides dérivent-ils l'un de l'autre par un procédé de substitution analogue, et par conséquent comparable au précédent. Évidemment non. Lorsque l'acide chloropropionique se transforme en acide lactique, le chlore se trouve remplacé par le groupe $H\Theta$, résidu de $KH\Theta - K$ ou de $H^2\Theta - H$. Pour 1 atome de chlore qu'il perd, l'acide chloropropionique gagne par conséquent 1 atome d'eau, et cette addition d'eau, ou plutôt ce mode particulier de substitution qu'il ne faut point confondre avec le précédent, peut déterminer un changement de type. Nous exprimons ces relations par les formules

Type $H^2\Theta$.

$$\left.\begin{matrix}(G^3H^4Cl\Theta)' \\ H\end{matrix}\right\}\Theta,$$

Acide chloropropionique.

Type $\left.\begin{matrix}H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$.

$$\left.\begin{matrix}(G^3H^4\Theta)'' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2.$$

Acide lactique.

Si l'on voulait représenter d'une manière plus précise et

par une notation spéciale ce mode particulier de substitution, on pourrait représenter l'acide chloropropionique par la formule

$$\left.\begin{array}{c}(\mathrm{C^3H^4\Theta})''\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta,\atop \mathrm{Cl}$$

qui indiquerait clairement qu'au chlore on peut substituer le résidu typique $\mathrm{H\Theta}$. De même on pourrait représenter l'éther chloropropionique par la formule

$$\left.\begin{array}{c}(\mathrm{C^3H^4\Theta''})\\ \mathrm{C^2H^5}\end{array}\right\}\Theta;\atop \mathrm{Cl}$$

et puisque ces deux composés, l'acide et son éther, se dédoublent sous l'influence de la potasse en chlorure et en acide lactique, on peut aussi, en raison de cette importante propriété, les nommer acide chlorolactique et éther chlorolactique. M. Kolbe me reproche d'avoir proposé deux formules rationnelles pour l'éther chloropropionique, et ajoute que sa conscience lui défend d'adopter deux formules rationnelles pour un seul et même corps. La mienne est moins délicate en ce qui concerne ces formules : je les envisage comme un moyen d'exprimer le mode de dérivation, les liens de parenté, les réactions des corps, et je ne partage point l'avis de M. Kolbe, qui s'efforce d'exprimer à l'aide de formules rationnelles le groupement exact des atomes. Il prétend connaître la nature et le rôle des groupes qui existent dans les combinaisons organiques. Il sait que l'acide lactique et l'éther lactobutyrique, par exemple, offrent un arrangement moléculaire représenté par les formules rationnelles

$$\underbrace{\mathrm{HO}.\left[\mathrm{C^4}\left\{\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{HO^2}\end{array}\right.\right][\mathrm{C^2O^2}].\mathrm{O}}_{\text{Acide lactique.}}\qquad \underbrace{\begin{array}{c}\mathrm{C^4H^5O}\\ \mathrm{C^4}\left\{\begin{array}{c}\mathrm{H^6}\\ \mathrm{HO^2}\end{array}\right\}[\mathrm{C^2O^2}]\end{array}\left\{\begin{array}{c}\mathrm{H^4}\\ \\ \end{array}\right\}[\mathrm{C^2O^2}].\mathrm{O}.}_{\text{Éther lactobutyrique.}}$$

Je ferai observer à cet égard que nous ne possédons aucun moyen de nous assurer, d'une manière absolue, de l'arrangement et même de l'existence réelle des groupes qui figurent dans nos formules rationnelles. Lorsque j'écris la formule de l'acide lactique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

ou celle du propylglycol

$$\left.\begin{matrix} C^3H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

je ne prétends nullement qu'il existe en réalité entre les divers éléments ou groupes d'éléments, tels qu'ils sont représentés par la formule, une séparation aussi marquée que celle qui est indiquée par cette notation. J'exprime simplement des liens de parenté. J'exprime *certaines* réactions, et tout le monde conviendra qu'il est impossible d'exprimer *toutes* les réactions par des formules de ce genre.

Lorsque j'écris la formule de l'éther chlorhydrique C^2H^5,Cl, je n'entends pas indiquer que le chlore est placé d'un côté, l'éthyle de l'autre, et qu'il existe entre l'éthyle et le chlore une séparation aussi marquée que celle qui est indiquée par la formule. J'exprime simplement ce fait que le groupe C^2H^5, que nous appelons *éthyle*, a passé intact de l'alcool dans l'éther chlorhydrique, et peut dans certains cas passer intact dans d'autres combinaisons. Mais si nous décomposons par la chaleur l'éther chlorhydrique, le groupe éthyle ne se conservera pas intact, mais il se formera de l'éthylène et de l'acide chlorhydrique (Thenard). Réciproquement, si nous mettons l'éthylène en contact avec l'acide chlorhydrique, ils pourront se combiner de nouveau et former de l'éther chlorhydrique (Berthelot) ; et l'on avouera que ces dernières réactions seraient représentées d'une ma-

nière très-simple par la formule rationnelle :

$$(G^2H^4)'' \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right. .$$

Je cite cet exemple pour montrer qu'il est permis d'attribuer à un seul et même corps plusieurs formules rationnelles, suivant les réactions que l'on veut exprimer. Ces formules ne représenteront pas la position réelle d'atomes ou de groupes d'atomes, mais elles indiquent pour ainsi dire les directions suivant lesquelles les molécules se séparent dans les métamorphoses que subit le composé. J'ajoute que l'étude des réactions d'un composé est le seul moyen que nous connaissions de démêler les groupements moléculaires et de construire les formules rationnelles. On voit donc bien qu'en dernière analyse celles-ci ne peuvent pas représenter autre chose que les réactions elles-mêmes dont elles procèdent en quelque sorte. Parmi les formules rationnelles qu'on peut ainsi attribuer aux composés suivant les réactions que l'on veut exprimer, il y en a généralement une qui a sur les autres l'avantage de représenter un plus grand nombre de réactions. C'est en général celle que les chimistes préfèrent; et si nous revenons aux exemples précédemment cités, il faut convenir que la formule

$$G^2H^5, Cl$$

est préférable à la formule

$$(G^2H^4) \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right.$$

par cette raison que la première est mieux en harmonie que la seconde avec ce fait si important et si général du passage d'un groupe G^2H^5 d'une combinaison éthylée dans une autre par des procédés de double décomposition.

Passant ensuite à un autre ordre d'idées, M. Kolbe énu-

mère les caractères auxquels on peut distinguer les acides bibasiques. J'ai fait la même énumération avant lui et d'une manière plus complète. M. Kolbe a, en effet, oublié de mentionner ce caractère, que je crois important, que les acides bibasiques peuvent se transformer en acides anhydres par la simple élimination d'un atome d'eau et sans doubler leur molécule. L'acide lactique possède ce caractère. En perdant de l'eau, il se transforme en lactide :

$$\underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{Ac. lactique.}} = \underbrace{C^3H^4O^2}_{\text{Lactide.}} + H^2O.$$

Je pense qu'il serait impossible de citer un seul acide monobasique qui possède ce caractère par lequel l'acide lactique se rapproche des acides tartrique ou oxalique. Je sais bien que par d'autres caractères il s'en éloigne. Je n'ignore point que le lactate monopotassique est neutre, tandis que l'oxalate monopotassique est acide. Des 2 atomes d'hydrogène typique de l'acide lactique, un seul peut être remplacé par un métal alcalin, tandis que les 2 atomes d'hydrogène typique de l'acide oxalique peuvent être remplacés par un métal alcalin. M. Kolbe demande pourquoi il en est ainsi. Je me suis déjà expliqué à cet égard (1). L'hydrogène typique n'est point toujours et nécessairement de l'hydrogène basique, et la capacité de saturation d'un acide, c'est-à-dire le pouvoir qu'il a d'échanger son hydrogène typique contre un métal électropositif, ne dépend point seulement du nombre d'atomes d'hydrogène typique, mais encore de la nature électropositive du radical. Plus ce radical est oxygéné, plus l'hydrogène typique tend à devenir hydrogène basique. Je ne reproduirai pas ici les développements dans lesquels je suis déjà entré sur ce sujet, et je me contente de faire observer que si les 2 atomes d'hydrogène typique de l'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 344.

lactique ne peuvent être remplacés par 2 atomes d'un métal électropositif, ils peuvent être remplacés par 2 atomes d'un métal électronégatif, tel que l'étain. Il existe réellement un lactate distanneux (1), et en disant dans son travail « on ne connaît *aucun* lactate renfermant 2 atomes d'oxyde métallique », M. Kolbe énonce en réalité une proposition inexacte. Ce fait de l'existence d'un lactate distanneux est parfaitement en harmonie avec les idées théoriques que je soutiens et avec d'autres faits que j'ai découverts. De même que nous pouvons remplacer le second atome d'hydrogène typique de l'acide lactique par un métal électronégatif, de même aussi nous pouvons remplacer cet hydrogène par un radical organique électronégatif, tel que le butyryle. Ces faits sont connexes et démontrent tous deux la nature diatomique de l'acide lactique.

Si dans la discussion de cette question il me paraît nécessaire de tenir compte de l'existence de ce lactate distanneux, je ne veux point exagérer l'importance de ce fait. Je sais que si l'on ne considère que la capacité de saturation de l'acide lactique, celui-ci est plutôt monobasique que biba-

---

(1) On obtient ce sel en mélangeant des solutions de lactate de soude et de chlorure stanneux. Voici son analyse par MM. Engelhardt et Maddrell, et Brüning :

	Engelhardt et Maddrell.	Brüning. I.	Brüning. II.		Théorie.
Carbone.......	17,06	16,86	16,95	C^{12}......	17,48
Hydrogène	1,96	1,95	1,91	H^{3}.....	1,94
Oxygène........	»	»	»	O^{8}......	15,54
Oxyde stanneux.	63,34	65,05	»	4(SnO).	65,04

La formule

$$C^{12}H^{8}Sn^{4}O^{12},$$

qui répond à

$$G^{3}H^{4}Sn^{2}\Theta^{3},$$

me paraît parfaitement établie par ces analyses ; on ne remarque dans celles-ci qu'une petite incorrection en ce qui concerne le dosage d'étain exécuté par MM. Engelhardt et Maddrell.

sique. C'est par cette raison et de peur que cette discussion ne dégénère en une dispute de mots, que je préfère me servir du mot *diatomique* lorsqu'il s'agit de caractériser l'acide lactique. Ce mot exprimera la complication moléculaire, l'état de condensation du type auquel appartient cet acide et non pas la capacité de saturation. C'est précisément dans le sens du mot *diatomique* que j'employais dans mes premières communications le mot *bibasique*. Mais il y avait là une légère confusion qu'il me paraît utile de faire cesser, en faisant une distinction entre ces mots. Et ce n'est point d'aujourd'hui que je me suis appliqué à établir une telle distinction. Elle est nettement formulée dans mon travail sur la basicité des acides (1).

J'ai dit dans cette Note : « L'acide glycérique, qui est triatomique, parce qu'il dérive d'un alcool triatomique, n'est à proprement parler que monobasique, parce qu'il ne peut échanger qu'un seul atome d'hydrogène contre un atome de métal. » Je pourrais dire de même de l'acide lactique : Il est diatomique quoique dans la généralité des cas il ne soit que monobasique. Rien ne serait d'ailleurs plus facile que d'exprimer par la formule typique elle-même ce double caractère de l'acide lactique en écrivant cette formule :

$$\left.\begin{matrix} \left[\begin{matrix} (C^3H^4O)'' \\ H \end{matrix}\right]''' \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} [(C^3H^4O)''H]''' \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

L'atome d'hydrogène qui est remplaçable par un métal est celui qui est placé en dehors du radical triatomique. Celui qui en fait partie peut être remplacé par de l'étain, ou encore par un radical organique électro-négatif tel que le butyryle. Lorsqu'à ce dernier atome d'hydrogène on substitue de l'éthyle, on obtient l'acide éthyl-lactique. En remplaçant au contraire par de l'éthyle l'autre atome d'hy-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 345.

drogène, on obtiendrait le lactate mono-éthylique, qui est sans doute l'éther lactique découvert par M. Strecker.

J'invoque en faveur de la nature diatomique de l'acide lactique l'existence d'un éther lactique diéthylique. M. Kolbe ne veut point admettre que le composé que j'ai décrit sous ce nom soit en réalité le lactate diéthylique, par la raison que sous l'influence de la potasse cet éther doit se dédoubler non pas en acide lactique et en alcool, mais bien en acide éthyllactique (que M. Kolbe appelle *oxyéthyl-propionique*) et en alcool. En ce qui concerne le fait du dédoublement de l'éther lactique, les prévisions de M. Kolbe étaient exactes. D'ailleurs ce fait n'était point difficile à prévoir par la raison que j'ai indiquée plus haut, p. 173 : Il n'existe point de lactate dipotassique, donc il ne saurait y avoir double décomposition entre 1 atome d'éther lactique et 2 atomes d'hydrate de potasse.

Mais je n'admets point la conclusion que M. Kolbe tire de ce fait, à savoir que l'éther lactique ne mérite point ce nom parce qu'il ne se dédouble point en acide lactique et en alcool sous l'influence de la potasse. Comme il le fait remarquer lui-même, le sulfate d'éthyle ou l'éther sulfatique soumis à l'ébullition avec de la potasse, ne se dédouble point en acide sulfurique et en alcool, mais donne de l'alcool et du sulfovinate. M. Kolbe dit : L'éther lactique est l'éther de l'acide oxyéthylpropionique que j'appelle *éthyl-lactique*. D'accord. On peut aussi dire que le sulfate d'éthyle est l'éther de l'acide sulfovinique, et l'éther oxalique l'éther de l'acide oxalovinique. Il me paraît inutile d'insister sur de tels arguments. Quant au composé que j'ai désigné sous le nom de *lactaméthane* et que j'ai comparé à l'oxaméthane, M. Kolbe veut qu'il représente l'amide de ce même acide oxyéthylpropionique. Je n'ai rien à objecter à cette manière de voir et j'appellerai volontiers la lactaméthane *amide éthyl-lactique*. Mais rien ne s'oppose, à mon sens, à ce qu'on compare ce corps à l'oxaméthane (qu'on

peut aussi envisager comme l'amide éthyloxalique) et qu'on rapporte sa composition au type hydrate d'oxyde d'ammonium. La formule

$$\left.\begin{matrix}[C^3H^4O]''H^2Az \\ C^2H^5\end{matrix}\right\} O,$$

me paraît plus simple et aussi légitime que les formules

$$\left.\begin{matrix}[(C^3H^4O)(C^2H^5O)]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} Az \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}C^3H^4O \\ C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O \\ AzH\end{matrix}.$$

Dans cette dernière formule le résidu AzH remplace 1 atome O de l'acide éthyl-lactique. Au reste, je n'attache pas d'importance au choix que l'on peut faire entre ces formules rationnelles. Il suffit, pour qu'elles soient admissibles, qu'elles expriment d'une manière claire et naturelle le mode de dérivation et en général les réactions des corps dont il s'agit, et pour qu'elles puissent remplir cet objet, il ne faut point qu'elles soient trop compliquées. Les formules de M. Kolbe me paraissent être dans ce cas, et il me sera facile de montrer qu'elles ont induit en erreur leur auteur même.

En discutant la constitution de l'éther lactobutyrique que je représente par la formule

$$\left.\begin{matrix}(C^3H^4O)'' \\ (C^4H^7O)' \\ (C^2H^5)'\end{matrix}\right\} O^2,$$

M. Kolbe prétend que cet éther ne saurait se dédoubler sous l'influence de la potasse en acide lactique, en acide butyrique et en alcool, et qu'en conséquence il ne saurait posséder la constitution que je lui attribue. Il ajoute que l'acide correspondant à cet éther se dédoublerait en acide

propionique et en acide oxybutyrique (1). Cette supposition est erronée. J'ai démontré que l'éther lactobutyrique se dédouble en acide lactique, en acide butyrique et en alcool, et non pas en acide propionique, en oxybutyrique et en alcool. Ici M. Kolbe a été induit en erreur par sa formule même. Admettant que l'acide lactobutyrique qu'il nomme *oxybutyroxylpropionique*, renferme un groupe oxybutyryle, il a naturellement supposé que ce groupe se transformerait en acide oxybutyrique. Or il n'en est point ainsi, et je maintiens que l'existence, le mode de formation et les propriétés de l'éther lactobutyrique viennent à l'appui de la nature diatomique de l'acide lactique. C'est là un des meilleurs arguments qu'on puisse invoquer en faveur de cette opinion.

Qu'il me soit permis, en terminant, de citer comparativement les noms et les formules que nous attribuons, M. Kolbe et moi, à l'acide lactique et aux dérivés de cet acide que j'ai découverts et décrits dans le présent Mémoire. Les chimistes choisiront.

---

(1) L'acide que M. Kolbe nomme *oxybutyrique* est probablement identique à celui que j'ai décrit sous le nom d'*acide butylactique*. Ce dernier nom me paraît aujourd'hui impropre ; car il pourrait amener à confondre cet acide de la série lactique avec l'acide lactobutyrique.

Formules de M. Kolbe.

$$\mathrm{HO}.\left[\mathrm{C}^4\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{HO}^2\end{matrix}\right.\right]\left[\mathrm{C}^2\mathrm{O}^2\right],\mathrm{O}\ (1).$$

Acide oxypropionique (lactique).

$$\mathrm{C}^4\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^4\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\left[\mathrm{C}^2\mathrm{O}^2\right],\mathrm{Cl}.$$

Chlorure de propionyle chloré.

$$\mathrm{C}^4\mathrm{H}^5\mathrm{O}.\left[\mathrm{C}^4\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^4\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.\right]\left[\mathrm{C}^2\mathrm{O}^2\right],\mathrm{O}.$$

Éther chloropropionique.

$$\mathrm{C}^4\mathrm{H}^5\mathrm{O}.\left[\mathrm{C}^4\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^4\\ \mathrm{C}^4\mathrm{H}^5\mathrm{O}^2\end{matrix}\right.\right]\left[\mathrm{C}^2\mathrm{O}^2\right],\mathrm{O}.$$

Éther oxyéthylpropionique.

$$\mathrm{C}^4\mathrm{H}^5\mathrm{O}.\left[\mathrm{C}^4\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^4\\ \mathrm{C}^6\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}^6\\ \mathrm{HO}^2\end{matrix}\right\}\left[\mathrm{C}^2\mathrm{O}^2\right]\end{matrix}\right.\right]\left[\mathrm{C}^2\mathrm{O}^2\right],\mathrm{O}.$$

Éther oxybutyroxylpropionique.

Formules typiques.

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3\mathrm{H}^4\text{Ɵ}\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2,\ \text{ou}\ \left.\left[\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3\mathrm{H}^4\text{Ɵ}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right]'''\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2\ (2).$$

Acide lactique.

$$\text{Ꞓ}^3\mathrm{H}^4\text{Ɵ}.\mathrm{Cl}^2\quad\text{ou}\quad\text{Ꞓ}^3(\mathrm{H}^4\mathrm{Cl})\text{Ɵ}.\mathrm{Cl}.$$

Chlorure de lactyle. Chlorure de chloropropionyle.

$$\left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}^3(\mathrm{H}^4\mathrm{Cl})\text{Ɵ})'\\ (\text{Ꞓ}^2\mathrm{H}^5)'\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}\quad\text{ou}\quad\left.\begin{matrix}[\text{Ꞓ}^3\mathrm{H}^4\text{Ɵ}]''\\ \text{Ꞓ}^2\mathrm{H}^5\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}.\ \mathrm{Cl}$$

Éther chloropropionique. Éther chlorolactique.

$$\left.\begin{matrix}(\text{Ꞓ}^3\mathrm{H}^4\text{Ɵ})''\\ (\text{Ꞓ}^2\mathrm{H}^5)'\\ (\text{Ꞓ}^2\mathrm{H}^5)'\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2\quad\text{ou}\quad\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}\text{Ꞓ}^3\mathrm{H}^4\text{Ɵ}\\ \text{Ꞓ}^2\mathrm{H}^5\end{matrix}\right\}'''\\ (\text{Ꞓ}^2\mathrm{H}^5)'\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2.$$

Éther lactique. Éthyl-lactate éthylique.

$$\left.\begin{matrix}[\text{Ꞓ}^3\mathrm{H}^4\text{Ɵ}]''\\ [\text{Ꞓ}^4\mathrm{H}^7\text{Ɵ}]'\\ [\text{Ꞓ}^2\mathrm{H}^5]'\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2.$$

Éther lactobutyrique.

(1) $\mathrm{C}=6,\ \mathrm{H}=1,\ \mathrm{O}=8.$

(2) $\text{Ꞓ}=12,\ \mathrm{H}=1,\ \text{Ɵ}=16.$

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la constitution et la basicité de l'acide lactique; par M. H. Kolbe (1)

Diverses opinions ont cours dans la science concernant la constitution et la basicité de l'acide lactique. M. Wurtz a exprimé l'opinion que cet acide était bibasique. L'objet du présent Mémoire est de prouver qu'il est au contraire monobasique.

Dans cette question de la constitution de l'acide lactique, il faut considérer en première ligne les liens étroits de parenté qui existent entre l'acide propionique, l'acide chloropropionique, l'acide amidopropionique (alanine) et l'acide oxypropionique (lactique). Il ne faut pas perdre de vue que l'acide chloropropionique dérive par substitution de l'acide propionique, et peut être transformé à son tour par de simples procédés de substitution en alanine et en acide lactique; qu'en outre, par des procédés non moins simples, nous pouvons transformer l'acide lactique en acide chloropropionique, amidopropionique et propionique.

Tout le monde reconnaît aujourd'hui que les acides acétiques chlorés possèdent la même constitution que l'acide acétique. On est en droit de prétendre de même que les produits de substitution de l'acide propionique, au nombre

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 223 (nouvelle série t. XXXVII); février 1860.

desquels on doit ranger l'acide lactique, possèdent la même constitution et appartiennent au même type.

Dans son Mémoire sur la constitution de l'acide lactique M. Wurtz s'exprime ainsi : « Le nom d'éther chlorolac-
» tique que j'ai choisi et la formule

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O \\ Cl$$

» expriment précisément ce mode de substitution. Mais au
» chlore on peut aussi, comme l'ont prouvé les expériences
» récentes de M. Ulrich, substituer de l'hydrogène et ren-
» trer ainsi dans la série propionique. Le nom d'éther
» chloropropionique, pour la combinaison dont il s'agit,
» convient pour exprimer ce dernier mode de substitution,
» représenté d'ailleurs par la formule rationnelle

$$\begin{matrix} (C^3H^4ClO)' \\ C^2H^5 \end{matrix} . O.$$

» Ainsi on peut attribuer au produit de l'action de l'alcool
» sur le chlorure de lactyle deux formules rationnelles et
» on peut lui donner deux noms (éther chlorolactique et
» éther chloropropionique), suivant les réactions que l'on
» veut exprimer. »

J'avoue que je n'ai point une conscience chimique assez large pour pouvoir souscrire à une telle doctrine, et je suis d'avis qu'en s'exprimant ainsi M. Wurtz a jugé sa propre hypothèse.

A mon sens les formules rationnelles expriment les idées que nous pouvons nous faire sur la constitution des combinaisons chimiques, elles indiquent les éléments immédiats ou les groupes qu'elles renferment et le rôle que jouent ces groupes. Ces idées peuvent se modifier avec les progrès de la science, mais il est évident qu'à une époque déterminée, la constitution ou le groupement moléculaire

d'une combinaison étant fixé, il ne saurait y avoir qu'une seule formule rationnelle pour exprimer cette constitution. Attribuer *en même temps* deux formules rationnelles différentes à une seule et même combinaison, c'est-à-dire supposer qu'elle peut renfermer tantôt un groupe, tantôt un autre, c'est énoncer une proposition impossible.

Selon moi, l'acide propionique et l'acide lactique sont des dérivés de l'acide carbonique. Ils se forment par suite du remplacement d'un des atomes d'oxygène situés en dehors du radical, par de l'éthyle dans le premier cas, et par de l'oxyéthyle dans le second.

Acide carbonique	$[C^2O^2].O^2$,
Acide éthylcarbonique (propionique).	$HO.(C^4H^5)[C^2O^2].O$,
Acide oxyéthylcarbonique (lactique).	$HO.\left(C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right.\right)[C^2O^2].O.$

M. Wurtz au contraire envisage l'acide lactique comme un acide bibasique de la forme

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = 2HO.(C^6H^4O^2)''O^2.$$

Dans cette question il me paraît nécessaire de s'entendre avant tout sur ce qu'il faut comprendre par un acide bibasique. Il me semble que l'on doit désigner comme tels les acides oxygénés capables, 1° de former avec les bases deux séries de sels, des sels neutres et des sels acides ; 2° deux séries d'éthers, des éthers neutres et des éthers acides ; 3° des acides amidés et des diamides dérivant les premiers des sels ammoniacaux acides, les seconds des sels ammoniacaux neutres. En outre, il est à remarquer que tous les acides bibasiques bien caractérisés sont capables de former avec les alcalis et en général avec les bases fortes des sels neutres à 2 atomes de base.

Cela étant posé, examinons si l'acide lactique peut être envisagé comme un acide bibasique. Nous ferons à cet égard des observations suivantes :

1. *On ne connaît aucun lactate neutre renfermant 2 atomes d'oxyde.* — Le sel de cuivre analysé par MM. Engelhardt et Maddrell, et que M. Wurtz cite à l'appui de son opinion, a été séparé par lévigation d'autres sels de cuivre insolubles formés en même temps que lui. Il a donné à l'analyse des nombres qui diffèrent pour le carbone de 1,2 pour 100, et pour l'oxyde de cuivre de 2,7 pour 100 de la composition calculée. On ne saurait donc lui attribuer une signification réelle pour la question dont il s'agit. Il en est de même du sel d'étain obtenu d'un côté par MM. Engelhardt et Maddrell, de l'autre par M. Brüning, et dont la composition a été représentée par la formule

$$2SnO, C^6H^4O^4.$$

Les sels d'étain et les sels de bismuth se prêtent peu à la détermination du poids atomique et de la capacité de saturation. Au surplus on remarque dans les analyses des sels préparés par le même procédé par MM. Engelhardt et Maddrell, et par M. Brüning, une différence de 1,7 pour 100 dans les quantités d'oxyde stanneux.

D'ailleurs, en supposant même qu'il y ait concordance entre les analyses de ces composés, comment se fait-il qu'on n'ait point réussi à préparer un lactate neutre renfermant 2 atomes d'un alcali ou d'une base alcaline?

2. *On ne connaît aucun éther lactique neutre renfermant 2 atomes d'oxyde d'éthyle basique.* — Cette proposition paraît en opposition directe avec le fait récemment découvert par M. Wurtz, de l'existence d'une combinaison formée par l'action de l'éther chloropropionique sur l'éthylate de soude et que ce chimiste envisage comme l'éther lactique bibasique

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^2)''\\(C^4H^5)'^2\end{matrix}\right\} O^4 = 2C^4H^5O.(C^6H^4O^2)O^2.$$

Quelque éloquentes que soient ces formules, il me semble qu'à elles seules elles ne peuvent point décider la question. Indépendamment du mode de formation d'un corps, il est nécessaire de considérer la manière dont ce corps se comporte vis-à-vis des réactifs.

Or il semble que si le composé découvert par M. Wurtz était l'éther lactique, il devrait se dédoubler sous l'influence de la potasse en alcool et en acide lactique. On peut regarder comme probable qu'il n'en sera pas ainsi et que cet éther se dédoublera dans ces circonstances en acide oxyéthylpropionique. Cet acide n'est autre chose qu'un acide propionique dans lequel 1 atome d'hydrogène a été remplacé par 1 atome d'oxyéthyle $C^4H^5O^2$, de même que dans l'acide lactique 1 atome d'hydrogène de l'acide propionique est remplacé par le groupe HO^2. La constitution du prétendu éther lactique est donc représentée par la formule

$$C^4H^5O.\left[C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right.\right][C^2O^2],O.$$

C'est l'éther de l'acide oxyéthylpropionique

$$HO.\left[C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\C^4H^5O^2\end{matrix}\right.\right][C^2O^2],O.$$

3. *On ne connaît ni un acide amidé, ni une diamide de l'acide lactique.* — M. Wurtz annonce qu'en traitant son éther lactique par l'ammoniaque il a obtenu un éther lactamique renfermant

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^2)''\,H^2Az\\(C^4H^5)\end{matrix}\right\}O^2 = C^4H^5O.(C^6H^4O^2)''H^2Az.O,$$

et compare cette combinaison cristalline à l'éther oxamique ou à l'oxaméthane. Si cette combinaison était l'éther lactamique, elle devrait se dédoubler sous l'influence de la potasse caustique en alcool, en ammoniaque et en acide lactique; je regarde, au contraire, comme probable qu'il se

dédoublera en ammoniaque et en acide oxyéthylpropionique, et que par conséquent elle constitue l'oxyéthylpropioxylamide :

$$C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ C^4 H^5 O^2 \end{matrix} \right\} [C^2 O^2] \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az.$$

Enfin, M. Wurtz invoque à l'appui de son opinion sur la nature bibasique de l'acide lactique l'existence d'un composé qu'il appelle *éther lactobutyrique* et qu'il a obtenu en chauffant l'éther chloropropionique avec une solution alcoolique de butyrate de potasse. Il représente la constitution de ce composé par la formule

$$\left. \begin{matrix} (C^6 H^4 O^2)'' \\ (C^8 H^7 O^2)' \\ (C^4 H^5)' \end{matrix} \right\} O^4 = \left\{ \begin{matrix} (C^4 H^5) O \\ (C^8 H^7 O^2) O \end{matrix} \right\} . (C^6 H^4 O^2) O^2.$$

Si cette combinaison offrait réellement cette constitution, elle devrait se dédoubler sous l'influence de la potasse en acide butyrique et en acide lactique, de même que l'acide benzolactique se dédouble en acide benzoïque et en acide lactique.

Je pense que cet éther possède une autre constitution et qu'il fournira d'autres produits de dédoublement. Je l'envisage comme un éther de l'acide propionique dont 1 atome d'hydrogène a été remplacé par 1 atome d'oxybutyryle, $C^6 \begin{pmatrix} H^6 \\ HO^2 \end{pmatrix} C^2 O^2$, l'oxybutyryle étant du butyryle dans lequel 1 atome du groupe HO^2 est substitué à 1 atome d'hydrogène. Je nomme en conséquence le composé dont il s'agit *éther oxybutyroxylpropionique* et je représente sa constitution par la formule

$$C^4 H^5 O . C^4 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ \left[C^6 \left\{ \begin{matrix} H^6 \\ HO^2 \end{matrix} \right\} C^2 O^2 \right] \end{matrix} \right\} [C^2 O^2] . O.$$

Il est probable que sous l'influence des acides étendus l'acide oxybutyrylpropionique se dédoublera en acide propionique et en acide oxybutyrique selon l'équation

$$\underbrace{HO.C^4\left\{\begin{matrix} H^4 \\ C^6\left\{\begin{matrix} H^6 \\ HO^2 \end{matrix}\right\} C^2O^2 \end{matrix}\right\}[C^2O^2],O}_{\text{Acide oxybutyroxylpropionique.}} + 2HO$$

$$= \underbrace{HO.(C^4H^5)[C^2O^2],O}_{\text{Acide propionique.}} + \underbrace{HO.\left(C^6\left\{\begin{matrix} H^6 \\ HO^2 \end{matrix}\right.\right)[C^2O^2],O.}_{\text{Acide oxybutyrique.}}$$

Par la discussion qui précède, je crois avoir montré que l'opinion soutenue par M. Wurtz ne se trouve soutenue par aucun fait.

En terminant, je donne les formules rationnelles de la série des combinaisons dérivant de l'acide propionique.

Acide propionique...... $HO.(C^4H^5)[C^2O^2],O,$

Acide chloropropionique. $HO.\left[C^4\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix}\right.\right][C^2O^2],O,$

Acide amidopropionique (alanine)........... $HO.\left[C^4\left\{\begin{matrix} H^4 \\ H^2Az \end{matrix}\right.\right][C^2O^2],O,$

Acide oxypropionique (lactique).......... $HO.\left[C^4\left\{\begin{matrix} H^4 \\ HO^2 \end{matrix}\right.\right][C^2O^2],O,$

Acide oxyéthylpropionique............... $HO.\left[C^4\left\{\begin{matrix} H^4 \\ C^4H^5O^2 \end{matrix}\right.\right][C^2O^2],O,$

Acide oxybutyroxylpropionique........... $HO.\left[C^4\left\{\begin{matrix} H^4 \\ C^6\left\{\begin{matrix} H^6 \\ HO^2 \end{matrix}\right\}[C^2O^2] \end{matrix}\right.\right][C^2O^2],O.$

Sur la combinaison de l'oxyde de carbone avec le potassium ; par M. B.-C. Brodie (1).

On sait que M. Liebig a observé le premier le fait de la combinaison directe du potassium avec l'oxyde de carbone. Cette réaction et le composé qui en résulte ont été l'objet de nouvelles recherches de la part de M. Brodie.

Lorsqu'on dirige du gaz oxyde de carbone pur, débarrassé par l'acide pyrogallique de toute trace d'oxygène, sur du potassium légèrement chauffé, une réaction se manifeste. Vers 80 degrés le potassium commence à s'étaler à la surface du verre et se couvre d'excroissances cristallines ; enfin tout le métal se convertit en une masse cristalline d'un gris mat. Pendant cette transformation, l'absorption du gaz oxyde de carbone est faible ; mais il arrive un moment où elle a lieu rapidement et où la masse grise d'abord formée, et qu'il est impossible d'obtenir à l'état de pureté, disparaît à son tour avec dégagement de chaleur et formation d'une substance rouge.

100 parties de potassium ont donné en moyenne 171,6 parties de cette substance, ce qui revient à dire que 100 parties de celle-ci renferment 58,27 de potassium et 41,73 d'oxyde de carbone. Ces proportions répondent à la formule

$$K\text{Є}\Theta,$$

qui exige 58,33 pour 100 de potassium et 41,67 pour 100 d'oxyde de carbone.

L'auteur regarde comme probable que la masse grise d'abord formée renferme $K^2\text{Є}\Theta$ et que la substance rouge $K\text{Є}\Theta$ ou $K^2\text{Є}^2\Theta^2$ constitue un mélange de potasse anhydre et de rhodizonate de potasse. L'iodure d'éthyle et le

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. XII, p. 269.

chlorure de benzoyle ne réagissent pas sur cette substance; mais au contact de l'eau celle-ci se décompose avec une violence extraordinaire. Elle détone même spontanément à l'état sec. On peut la conserver sous le naphte. Lorsqu'on la traite avec précaution par de l'alcool anhydre, on observe un dégagement considérable de chaleur, mais la décomposition est beaucoup moins violente que celle que provoque l'eau; il ne se dégage aucun gaz, mais une partie du potassium passe en solution, et le rhodizonate de potasse reste sous forme d'une poudre rouge insoluble. Dans deux expériences 100 parties de potassium ont absorbé 72,4 et 71,8 parties d'oxyde de carbone pour former la matière rouge, et celle-ci ayant été traitée par l'alcool, 38,4 et 41,77 parties de potassium, par conséquent les $\frac{2}{5}$ du métal sont entrés en dissolution. D'après ces données on peut exprimer la réaction de l'alcool sur la substance rouge par l'équation suivante :

$$5\,K^2 C^2 O^2 = 2\,K^2 O + K^6 C^{10} O^8.$$

La formule

$$K^6 C^{10} O^8$$

exprime la composition du rhodizonate de potasse, mais cette formule n'a pas pu être vérifiée par des analyses directes; car le rhodizonate de potasse s'oxyde avec la plus grande facilité en se transformant en croconate. Lorsqu'il est parfaitement pur, le rhodizonate se dissout dans l'acide acétique étendu en formant une solution rouge pâle qui donne avec l'acétate de baryte un précipité rouge vif. Mais pendant qu'on le lave, ce précipité change de couleur; d'un autre côté la solution du sel de potasse devient rapidement alcaline et jaunit en se transformant en croconate. Cette décomposition du rhodizonate de potasse en présence de l'air et de l'humidité, décomposition qui ne donne

point naissance à de l'oxalate, peut être expliquée par l'équation suivante :

$$\underbrace{K^6 C^{10} O^8}_{\text{Rhodizonate de potasse.}} + H^2 O + O^3 = 2\,\underbrace{K^2 C^5 O^5}_{\text{Croconate de potasse.}} + 2\,\underbrace{KHO}_{\text{Hydrate de potasse.}}.$$

Sur la transformation de l'acide lactique en alanine; par M. H. Kolbe (1).

On transforme l'acide lactique en chlorure de chloropropionyle (chlorure de lactyle) et celui-ci au moyen de l'alcool en éther chloropropionique (éther chlorolactique). Ce dernier est enfermé dans un tube avec une solution concentrée d'ammoniaque et chauffé pendant plusieurs heures à 100 degrés, jusqu'à ce que le tout soit transformé en un liquide homogène. On évapore ce liquide au bain-marie, on acidule le résidu par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on épuise la masse sèche et préalablement divisée par un mélange d'alcool et d'éther. On sépare ainsi la plus grande partie du sel ammoniac formé, cependant il en reste une certaine quantité en dissolution. Pour s'en débarrasser, on fait bouillir la solution alcoolique avec de l'eau, et on ajoute à la liqueur aqueuse de l'hydrate d'oxyde de plomb. Le chlore reste dans le précipité sous forme d'un composé basique de plomb. La liqueur filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré et concentrée après une nouvelle filtration. Elle laisse cristalliser de l'alanine au milieu d'une eau mère sirupeuse qui constitue probablement du lactate d'alanine.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 220 (nouvelle série, t. XXXVII); février 1860.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^4Cl(C^4H^5)O^4}_{\text{Éther chloropropionique.}} + 2AzH^3 + 2HO = \underbrace{C^6H^5(H^2Az)O^4}_{\text{Acide amidopropionique (alanine).}} + H^4AzCl + C^4H^6O^2$$

La transformation de l'éther chloropropionique en alanine (acide amidopropionique) s'accomplit donc en vertu d'une réaction sensiblement analogue à celle qui détermine la transformation de l'acide monochloroacétique en glycocolle (acide amidoacétique). On sait que cette dernière réaction a été découverte il y a deux ans par M. Cahours. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + 2\,AzH^3 = AzH^4Cl + \underbrace{C^4H^3(AzH^2)O^4}_{\text{Glycocolle.}}$$

Sur la transformation directe de l'acide lactique en acide propionique; par M. E. Lautemann (1).

L'acide lactique ne diffère de l'acide propionique que par 2 équivalents d'oxygène, et l'on sait que M. Ulrich a réussi à transformer le premier de ces acides dans le second (2). La réduction de l'acide lactique s'effectue de la manière la plus directe par l'action de l'acide iodhydrique. De l'iode est mis à nu et il se forme de l'acide propionique. On opère de la manière suivante :

De l'acide lactique étendu de son volume d'eau est saturé de gaz iodhydrique. La solution brune est chauffée à 140 degrés dans un tube hermétiquement fermé. Elle se colore d'une manière intense et laisse déposer de l'iode. La solution acide est neutralisée par la potasse, sursaturée ensuite par l'acide sulfurique étendu et soumise à la distillation. Le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 217 (nouvelle série, t. XXXVII); février 1860.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 228.

produit distillé est saturé à chaud par le carbonate d'argent et la solution filtrée est évaporée dans le vide. Il reste du propionate d'argent, $C^6H^5AgO^4$.

La réduction de l'acide lactique peut s'effectuer d'une manière plus simple et plus complète encore, lorsqu'on traite 3,5 parties de cet acide par une petite quantité d'eau et par 4 parties d'iodure de phosphore (PI^2). A l'aide d'une douce chaleur on favorise la réaction et il distille de l'acide propionique coloré par de l'iode. On décolore le liquide distillé par l'hydrogène sulfuré et on le sature à chaud par le carbonate d'argent. Le propionate d'argent se dépose par le refroidissement.

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Ac. lactique.}} + 2\,HI = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Ac. propionique.}} + I^2 + 2\,HO.$$

Sur la transformation de l'acide tartrique et de l'acide malique en acide succinique; par M. R. Schmitt (1).

Il existe une relation très-simple entre les acides propionique, lactique et glycérique, qui renferment pour un même nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène des quantités croissantes d'oxygène. La même relation existe, d'un autre côté, entre les acides succinique, malique et tartrique, comme le font voir les formules suivantes :

$\underbrace{C^6H^6O^4}$, Acide propionique.	$\underbrace{C^8H^6O^8}$, Acide succinique.
$\underbrace{C^6H^6O^6}$, Acide lactique. (Acide oxypropionique).	$\underbrace{C^8H^6O^{10}}$, Acide malique. (Acide oxysuccinique.)

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 106 (nouvelle série, t. XXXVIII); avril 1860.

$C^6H^6O^8$,	$C^8H^6O^{12}$.
Acide glycérique.	Acide tartrique.
(Acide dioxypropionique.)	[Acide dioxysuccinique (1).]

M. Lautemann ayant découvert une méthode très-élégante propre à transformer l'acide lactique en acide propionique, on pouvait espérer, en raison des relations qui viennent d'être rappelées, que la même méthode pourrait être appliquée à la transformation des acides tartrique et oxalique en acide succinique. L'expérience a montré qu'il en est ainsi.

Lorsqu'on dissout de l'acide malique pur dans une solution saturée d'acide iodhydrique et qu'on chauffe le mélange pendant huit heures au bain d'huile dans un tube hermétiquement fermé, de l'iode est mis à nu, et après le refroidissement les parois du tube se recouvrent de cristaux d'acide succinique colorés par l'iode. On purifie ces cristaux en les dissolvant dans l'eau et en faisant bouillir

(1) MM. Perkin et Duppa (*Philosophical Magazine*, 4e série, t XVII, p. 280, et *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 852) ont les premiers appelé l'attention des chimistes sur ces curieuses relations, en établissant le parallèle suivant entre les deux séries d'acides se rattachant l'une à l'acide acétique, l'autre à l'acide succinique :

$C^4H^4O^4$	$C^4H^4O^6$	$C^4H^4O^8$
Acide acétique.	Acide glycolique.	Acide glyoxylique.
$C^8H^6O^8$	$C^8H^6O^{10}$	$C^8H^6O^{12}$
Acide succinique.	Acide malique.	Acide tartrique.

On sait que la relation qui existe entre l'acide acétique et l'acide glycolique a été découverte par MM. Hoffmann et Kékulé. Cette relation établie, rien n'était plus facile que de prévoir celle qui existe entre l'acide propionique et l'acide lactique, et qui est exactement la même. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. L, p. 216, et t. LIII, p. 495.)

Cet extrait du travail de M. Schmitt était rédigé lorsque parut, dans les *Comptes rendus* (t. L, p. 759), une Note de M. Dessaignes, concernant la transformation de l'acide tartrique en acide succinique, au moyen de l'iodure de phosphore. Il est évident, d'après les dates de ces publications, que MM. Schmitt et Dessaignes sont arrivés, à l'insu l'un de l'autre, aux mêmes résultats. (A. W.)

pendant quelque temps la solution. Par l'évaporation l'acide se sépare; on le lave à l'éther et on le fait cristalliser de nouveau dans l'eau. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} + 2\,IH = 2\,HO + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + I^2.$$

Pour transformer l'acide tartrique en acide succinique, on sature d'acide iodhydrique une solution aqueuse du premier acide, et on la chauffe pendant six à huit heures dans un tube fermé au bain d'huile à une température qui ne doit point dépasser 120 degrés. On fait bouillir ensuite le contenu du tube, en renouvelant l'eau à mesure qu'elle s'évapore jusqu'à ce que l'acide iodhydrique et l'iode soient chassés. La solution, devenue incolore, évaporée au bain-marie, laisse un résidu renfermant de l'acide succinique. Celui-ci est purifié comme on vient de l'indiquer. Il prend naissance par la réaction suivante :

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Acide tartrique.}} + 4\,HI = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + 4\,HO + 4\,I.$$

L'auteur fait remarquer, en terminant, que les mêmes relations que l'on constate entre les acides succinique, malique et tartrique existent, d'un autre côté, entre les acides salicylique, morinique et gallique, et entre les acides phénylique, oxyphénique et gallique :

$$\underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Acide phénique.}},\quad \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{Acide oxyphénique.}},\quad \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Acide pyrogallique.}},$$

$$\underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}},\quad \underbrace{C^{12}H^6O^8}_{\text{Acide morinique.}},\quad \underbrace{C^{12}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}}.$$

INTRODUCTION AUX RECHERCHES DE MÉCANIQUE CHIMIQUE,

Dans lesquelles la lumière polarisée est employée auxiliairement comme réactif;

Par M. BIOT.

SECTION I.

§ 1. J'ai eu récemment l'occasion de mentionner devant l'Académie les métamorphoses soudaines que les solutions aqueuses d'acide tartrique éprouvent quand on y introduit des doses même minimes d'acide borique, métamorphoses profondes, mais seulement perceptibles aux épreuves optiques. Cela m'a semblé offrir une circonstance favorable pour appeler l'attention des chimistes, sur des cas nombreux de combinaisons moléculaires en proportions continûment variables, qui s'opèrent invisiblement dans des milieux liquides, sans qu'aucune de leurs parties se sépare de l'ensemble; ce dont ils ont déjà quelques rares exemples, où le progrès des réactions ainsi agissantes est attesté par des changements successifs de coloration. Mais les phénomènes dont je veux aujourd'hui les entretenir ont cet avantage, que toutes leurs phases offrent des caractères mesurables, dont la succession, étant d'abord rendue sensible aux yeux par des constructions graphiques, puis traduite en nombres, se résume définitivement en lois physiques, qui se montrent aussi exactes que l'observation même dans toute l'étendue des applications que l'expérience peut embrasser. J'ai pensé qu'il ne serait pas sans utilité de résumer aujourd'hui, en quelques pages, l'ensemble de ces singuliers phénomènes, qui ont été pour moi le sujet d'études persévérantes pendant plus de quarante années.

Peut-être aussi, en ayant acquis maintenant une vue complète, réussirai-je à montrer plus distinctement aux observateurs, les conditions de mécanique moléculaire qu'ils décèlent, et la voie d'expérimentation qu'il faut suivre pour continuer de les explorer avec sûreté.

§ 2. Le hasard, ce grand promoteur des nouveautés physiques, me fit apercevoir les premières traces de celles-là en 1815, dans des expériences qui avaient un tout autre objet. Voulant étudier les modifications qu'un rayon polarisé subit, quand il traverse très-obliquement des lames minces de chaux sulfatée, j'avais enfermé une pareille lame dans un large tube métallique d'environ 8 centimètres de longueur, terminé par des glaces à faces parallèles, et rempli d'essence de térébenthine incolore. Elle y était fixée, par sa tranche, à une tige de métal saillante transversalement au dehors, laquelle pouvait tourner circulairement sur son axe autour du centre d'un cercle divisé, ce qui permettait de varier à volonté les inclinaisons sous lesquelles l'incidence intérieure du rayon polarisé s'opérait. Ayant amené ainsi le plan de la lame sur la direction du rayon même, pour fixer le point de départ de ces inclinaisons, la section principale du prisme analyseur étant préalablement placée dans le plan de la polarisation primitive, afin de ne pas la troubler, j'aperçus, dans la portion du champ de vision occupée par l'essence, une faible image extraordinaire, de couleur bleue, que son interposition avait fait naître. Or l'eau et l'alcool, introduits précédemment dans le même tube, ne produisaient rien de pareil. L'effet observé n'était donc pas dû à l'interposition de l'essence, en qualité de masse liquide quelconque. Il devait nécessairement résulter d'une faculté physique, particulière à la substance qui le produisait. Cela me fit soupçonner qu'il s'opérait là une déviation du plan de polarisation, vers la droite, ou vers la gauche, telle qu'en produisent les plaques de quartz perpendiculaires à l'axe dont je venais justement d'étudier en détail les ac-

tions rotatoires, dans un travail précédent (1). Détournant donc successivement le prisme analyseur dans ces deux sens, quand je l'amenai vers la gauche, je vis l'image bleue s'affaiblir progressivement, puis à quelques degrés d'écartement s'éteindre, et reparaître au delà colorée en rouge, ce que j'avais reconnu être le caractère distinctif des phénomènes rotatoires opérés par les plaques de quartz lévogyres. De là je dus aussitôt conclure que j'avais sous les yeux un phénomène du même genre, sauf qu'il était produit par les actions successives des particules mêmes de l'essence; étant mathématiquement impossible qu'une masse liquide homogène, dont les molécules constituantes, seraient individuellement dénuées de pouvoir rotatoire, dévie vers la droite, ou vers la gauche, les plans de polarisation des rayons lumineux qui la traversent et en sortent sous l'incidence normale; puisqu'une masse ainsi composée, ne peut pas engendrer des résultantes d'action dirigées latéralement à ses normales extrêmes. Mais le caractère moléculaire de l'action étant reconnu, on en voyait découler aussitôt une foule de circonstances phénoménales qui ont été invariablement réalisées, dans tous les liquides, en très-grand nombre, qui se sont trouvés posséder la même faculté moléculaire (2).

§ 3. Ainsi, dans tous ces liquides, l'amplitude angulaire de la déviation imprimée, vers la droite ou vers la

(1) Ce travail est imprimé dans les *Mémoires de la classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut*, pour l'année 1812, 1[re] partie, p. 218. Il est *postérieur de deux années* au remarquable Mémoire dans lequel Arago a décrit, les phénomènes de polarisation, d'amplitudes diverses pour les divers rayons du spectre, que lui avait présentés une plaque de cristal de roche ayant plus de 6 millimètres d'épaisseur, qui se trouvait avoir été taillée perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Ce Mémoire d'Arago est imprimé dans le volume de la même collection relatif à l'année 1811, 1[re] partie, p. 93 et suivantes.

(2) Le fait principal, son caractère moléculaire, et les conséquences générales qui en dérivent, ont été annoncés à l'Académie des Sciences dans une Note lue le 23 octobre 1815; laquelle fut publiée quelques jours après dans le *Bulletin de la Société Philomatique* pour la même année, p. 190.

gauche, à un rayon lumineux de réfrangibilité fixe, est constamment proportionnelle à l'épaisseur sensible de la masse traversée, quelle que soit la direction intérieure suivant laquelle la transmission s'opère. Cette amplitude reste la même quand les particules sont maintenues en repos relatif, et quand on imprime mécaniquement à la masse liquide un mouvement intestin, même continu, et le plus vif qu'on puisse produire (*Comptes rendus*, t. XVII, p. 1209). Le pouvoir rotatoire exercé par chaque particule lui est tellement individuel, qu'il subsiste encore quand elles sont séparées les unes des autres, sans décomposition, jusqu'à prendre l'état de vapeur en mouvement, comme je l'ai constaté pour l'essence de térébenthine, non sans danger. Mais la même indépendance d'action se manifeste non moins évidemment dans un genre d'expériences d'une application bien plus générale.

§ 4. Les sucres, les gommes, et une foule d'autres substances d'origine organique, que je désignerai généralement par A, étant dissoutes dans des liquides inactifs comme l'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois, forment des liquides composés qui exercent le pouvoir rotatoire moléculaire. Dans tous les cas pareils, ce pouvoir leur est apporté par la substance A. Car, lorsque celle-ci peut être observée isolément, soit liquéfiée par la chaleur, soit solidifiée à l'état amorphe, sans être chimiquement décomposée, on trouve toujours que, dans ces états divers, ses particules constituantes, ont, par elles-mêmes la propriété de dévier les plans de polarisations des rayons lumineux qui traversent leur ensemble. Il reste donc à évaluer la part d'action qui leur est propre, dans les systèmes mixtes, où on les fait entrer comme principe actif.

§ 5. Pour prendre d'abord ce problème, dans ses conditions les plus simples, j'admettrai que le liquide employé comme dissolvant est *moléculairement* homogène, et que les particules de la substance A, ne font que s'y disséminer

comme dans un espace vide, en conservant leur constitution propre, ainsi que leurs qualités individuelles. Alors, la solution devenue complète, formera un liquide mixte, qui sera *physiquement* homogène; c'est-à-dire que toute masse sensible qu'on en pourra extraire, présentera toujours la même composition et la même densité, dans quelque partie du système total qu'on la choisisse, la température étant supposée constante.

§ 6. Ces conditions étant admises, nommons α la déviation absolue, qu'un système pareil imprime au plan de polarisation des rayons lumineux d'une certaine réfrangibilité définie, par exemple des rayons rouges, quand on l'observe sous l'incidence normale à travers un tube, dont la longueur exprimée en millimètres est l. Cette même déviation à travers une épaisseur de 1 millimètre sera $\frac{\alpha}{l}$. Nommons δ la densité vraie et actuelle de la solution à la température où l'on opère, cette densité étant évaluée en prenant pour unité celle de l'eau distillée, dans son maximum de condensation. Alors, à cette même température, le poids actuel de chaque centimètre cube de la solution, exprimé en grammes, sera δ; et ce sera aussi le poids de chaque millimètre cubique, exprimé en milligrammes. Conséquemment, si la substance active A, entre pour la fraction ε, dans chaque unité de poids du système mixte, ce qui devra être connu par les conditions de dosage dans lesquelles on l'a formée, le poids absolu de A, contenu dans chaque millimètre cube de la solution, sera, en milligrammes, $\varepsilon\delta$.

Maintenant, concevons que le tube d'observation ait sa surface de section égale à 1 millimètre carré. Cela revient à isoler par la pensée, dans la masse liquide une colonne cylindrique de la longueur l, ayant 1 millimètre carré de base. Le volume de cette colonne, pour 1 millimètre d'épaisseur, sera 1 millimètre cubique, contenant, par ce qui précède, un nombre de milligrammes de la substance active A, égal

à $\varepsilon\delta$. Donc, en divisant la déviation millimétrique $\frac{\alpha}{l}$ par $\varepsilon\delta$, le quotient $\frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$ exprimera la part proportionnelle de chaque milligramme de A, dans la déviation totale α, observée à travers le système mixte. L'importance de ce rapport, comme *critérium* général des phénomènes rotatoires, m'a fait juger nécessaire de le désigner par un symbole spécial $[\alpha]$; et, posant :

$$(1) \qquad [\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta},$$

je l'ai appelé le *pouvoir rotatoire moléculaire des corps*. Son expression s'applique à tous les cas simples ou complexes que l'expérience peut réaliser. Il suffit de donner aux lettres qu'elle contient les valeurs qu'elles représentent.

Si le milieu observé était entièrement composé de la substance active, on adapterait la formule à cette circonstance, en y faisant $\varepsilon = 1$. Alors le pouvoir rotatoire se réduirait à $\frac{\alpha}{l\delta}$. Ce cas s'applique à tous les liquides physiquement homogènes, qui exercent par eux-mêmes le pouvoir rotatoire, quand on les observe isolément.

Dans les applications, pour n'avoir pas à opérer sur de trop petites fractions, j'ai habituellement multiplié par 100 la valeur numérique de $[\alpha]$; et, sous cette forme, je l'ai appelé le *pouvoir rotatoire moléculaire pour* 100 *millimètres*. Alors, quand on veut employer son expression ainsi modifiée, pour en conclure les déviations α par un calcul inverse, il faut, par compensation, exprimer l, en prenant le décimètre, et non plus le millimètre, pour unité de longueur.

§ 7. Le calcul que nous venons d'établir présente tout d'abord une conséquence, dont l'application jettera une vive lumière sur le mode d'accomplissement de ces phéno-

mènes. Considérons le cas des systèmes mixtes, pour lequel nous avons d'abord préparé la formule (1). Je suppose que l'on opère toujours à une même température. Alors, si les molécules constituantes de la substance active A, n'ont fait que se disséminer parmi celles du dissolvant inactif, comme dans un espace libre, les unes restant à l'égard des autres dans un état complet de mutuelle indifférence, la valeur de $[\alpha]$, conclue des observations, ne devra varier, ni avec le temps, ni avec le dosage, ni même par le changement de nature du dissolvant inactif. Mais, si l'on trouve que ces circonstances, ou seulement une d'entre elles, y apportent des changements trop sensibles pour qu'on puisse les attribuer aux incertitudes des observations, sans que d'ailleurs aucune portion du système se sépare de l'ensemble par précipitation, ce que j'exclurai toujours, on en devra conclure qu'il s'est opéré invisiblement, dans le système observé, une réaction chimique, par suite de laquelle le pouvoir rotatoire de la substance A, a été modifié; soit qu'elle ait éprouvé quelque changement dans sa constitution primitive; soit, qu'en la conservant, elle ait formé avec le dissolvant des groupes moléculaires mixtes, qui auraient reçu d'elle la faculté rotatoire, dans les proportions comportées par la nature et le mode d'agrégation de leurs éléments constitutifs. L'existence, ou la non-existence de ces réactions intestines, sera donc immédiatement décelée par la variation ou la constance du symbole $[\alpha]$, tel que nous l'avons établi.

§ 8. Dans toutes les expériences que j'eus l'occasion de faire pendant beaucoup d'années, soit sur des substances actives dissoutes dans des liquides inactifs, soit sur des systèmes composés de liquides actifs, ayant des pouvoirs rotatoires de même sens ou de sens contraire, je ne rencontrai aucun cas où les substances mises en présence, me parussent associées autrement que par un simple mélange. Dans chaque système, les valeurs du pouvoir rotatoire $[\alpha]$

ne me paraissaient pas éprouver de variations appréciables aux épreuves optiques, ou du moins qui sortissent des limites d'incertitudes que mes observations comportaient alors. Plus tard, en recourant à des artifices d'une grande délicatesse, je constatai la réalité de telles variations dans ces systèmes mêmes, et je pus reconnaître que c'était là le cas général (1). Mais, comme il arrive souvent dans les recherches nouvelles, l'ignorance de ces particularités me fut d'abord utile, en m'attachant tout entier, à multiplier les applications du fait principal. Enfin, le hasard qui avait amené ces phénomènes sous mes yeux, vint encore à mon secours pour me les montrer dans tout leur développement. Il m'offrit une substance active, qui, par une exception jusqu'alors unique, s'unit moléculairement, sans décomposition, à ses dissolvants inactifs, avec tant d'évidence et de continuité, que l'on peut non-seulement constater l'existence des combinaisons invisibles qu'elle contracte avec eux après qu'elle y est dissoute, mais même suivre le progrès de leur formation et en assigner les lois physiques, pour toutes les proportions quelconques du dissolvant. Cette substance est l'acide tartrique droit. J'ajoute l'épithète, dont personne ne soupçonnait alors la nécessité. Après que M. Pasteur eut découvert cette grande distinction des corps *droits et gauches*, qui a doublé, au moins spéculativement, le nombre des substances douées du pouvoir rotatoire moléculaire, l'acide tartrique gauche, dont il nous révélait l'existence, et qu'il nous présentait isolé à l'état de cristal, se trouva posséder la même composition, le même pouvoir optique, et les mêmes facultés de combinaison que le droit sur lequel j'avais opéré. Je vais donc résumer spécialement les phénomènes que celui-ci présente dans ses dissolutions aqueuses, où il forme des combinaisons progressivement

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 257 et 405 (novembre et décembre 1852).

variables, que j'appellerai, par abréviation, des *tartrates d'eau*. Ce cas simple fournira le type général des effets analogues qui s'opèrent avec plus ou moins d'évidence, dans tous les systèmes liquides où un corps actif est maintenu en présence d'un corps inactif, sans que sa constitution moléculaire individuelle qui lui donne le pouvoir rotatoire, soit détruite par les réactions qui s'exercent entre eux.

FORMATION DES TARTRATES D'EAU LIQUIDES, EN PROPORTIONS PROGRESSIVEMENT VARIABLES, ET DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LEURS PROPRIÉTÉS CARACTÉRISTIQUES (*).

Préparation.

§ 9. Pour effectuer convenablement cette étude, il faut se procurer une provision d'acide tartrique cristallisé, bien pur, provenant d'une même fabrication, et qui ne colore pas l'eau distillée. On en prend une quantité arbitraire, que l'on pèse dans une fiole tarée, bouchant à l'émeri, après quoi, l'on y ajoute à froid une quantité d'eau distillée, un peu plus que suffisante pour la dissoudre à la température où l'on opère; et par le poids de l'ensemble, on conclut le poids de l'eau employée. On obtient donc ainsi une première solution limpide où l'on connaît, pour chaque unité de poids :

La proportion de l'acide ε
La proportion de l'eau. . e
d'où résulte la relation : $\varepsilon + e = 1$.

On détermine expérimentalement la densité absolue de cette solution, en notant la température où on l'observe. Soit δ cette densité, rapportée à celle de l'eau distillée, dans son maximum de condensation, comme il est dit au § 6. L'acide tartrique cristallisé possède le pouvoir rotatoire

(*) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 93 et suiv. (présenté le 11 janvier 1836).

moléculaire. Il ne le manifeste pas quand il est à l'état de cristal, parce qu'il acquiert alors la double réfraction à deux axes qui s'approprie toute la lumière transmise. Mais son pouvoir moléculaire devient sensible, avec tous les caractères qui se distinguent, lorsque ses particules, sans être chimiquement altérées, sont soustraites au mode systématique d'arrangement que la cristallisation leur imprime, comme cela arrive quand on observe l'acide liquéfié par la chaleur, sans perte d'eau, ou solidifié ensuite par le refroidissement à l'état amorphe. Il conserve donc, et transporte cette faculté dans la solution que nous venons de définir, après que ses particules s'y sont librement disséminées. Nommons alors α l'amplitude de la déviation que cette solution imprime à un rayon polarisé, de réfrangibilité fixe, par exemple au rayon rouge, quand elle est observée à travers un tube de la longueur l, à la température t, la même à laquelle on a pris sa densité δ. D'après ce qui a été établi plus haut, § 6, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_r$ de l'acide, conclu de la déviation observée, sera

$$(1). \qquad [\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}.$$

Ces observations étant faites, on reprend la même solution, à laquelle on ajoute successivement des quantités d'eau progressivement croissantes et connues en poids; ou l'on en forme directement de telles avec le même acide. On se procure ainsi une série de solutions, 15 ou 20 par exemple, composées des mêmes principes que la première, mais de dosages divers, où l'on connaît pareillement les proportions ε, e, d'acide et d'eau mises en présence. On réitère pour chacune d'elles la détermination de la densité δ, et l'observation de la déviation α_r, en notant la température actuelle t; d'où l'on conclut le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ que l'acide exerce dans ces circonstances. Profitant alors des variations que la température ambiante subit na-

turellement aux diverses époques de l'année, on saisit les moments où elle se maintient à peu près constante, pour observer de nouveau la série des solutions précédemment formées, et pour y en ajouter de nouvelles qui les complètent. Cela fournit en définitive autant de séries distinctes, correspondantes aux phases de température dans laquelle chacune a été étudiée. J'ai à peine besoin de dire que ces opérations préparatoires doivent être effectuées avec tous les soins de détail qui peuvent assurer leur parfaite précision.

Résultats observables.

§ 10. Si l'on compare d'abord entre elles les densités δ d'une série de solutions ainsi formées avec des proportions d'eau progressivement croissantes, on trouve, qu'à une même température, elles varient continûment avec le dosage, en suivant une loi physique très-évidente. Lorsque l'on construit le lieu géométrique des e et des δ, en prenant les e pour abscisses et les δ pour ordonnées perpendiculaires aux e, on voit que ce lieu s'assimile très-exactement à une branche d'hyperbole équilatère, dont les asymptotes sont respectivement parallèles aux axes des coordonnées e, δ. Alors, deux densités observées, correspondantes à des dosages connus, suffisent pour calculer toutes les autres. Et cette loi qui les enchaîne est si exacte, qu'on peut l'employer dans les recherches les plus délicates, pour déterminer la densité quand on connaît le dosage, ou le dosage quand on connait la densité, tout aussi précisément qu'on le ferait par l'expérience. La même relation géométrique subsiste à toutes les températures auxquelles l'expérimentation peut s'appliquer. Le paramètre seul de l'hyperbole varie avec cet élément. Mais elle reste toujours équilatère, et ayant ses asymptotes parallèles aux coordonnées e, δ (1). Cette relation réduite en nombre m'a fourni le tableau suivant :

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 123, sect. II.

Table de correspondance entre les densités apparentes des solutions tartriques et les proportions pondérables d'acide qui s'y trouvent renfermées, entre les températures de + 13° et + 27° centésimaux.

POIDS d'acide dans 100 de solution.	DENSITÉS apparentes de la solution dans le verre.	DIFFÉRENCES successives.	POIDS d'acide dans 100 de solution.	DENSITÉS apparentes de la solution dans le verre.	DIFFÉRENCES successives.
1	1,0045	45	31	1,1540	55
2	1,0090	45	32	1,1595	55
3	1.0135	40	33	1,1650	60
4	1,0175	50	34	1,1710	55
5	1,0225	45	35	1,1765	60
6	1,0270	45	36	1,1825	55
7	1,0315	50	37	1,1880	60
8	1,0365	45	38	1,1940	60
9	1,0410	50	39	1,2000	60
10	1,0460	50	40	1,2060	60
11	1,0510	50	41	1,2120	60
12	1,0560	50	42	1,2175	60
13	1,0610	50	43	1,2235	60
14	1,0660	50	44	1,2300	65
15	1,0710	50	45	1,2360	60
16	1,0760	50	46	1,2420	60
17	1,0810	50	47	1,2480	60
18	1,0860	50	48	1,2540	60
19	1,0910	50	49	1,2600	60
20	1,0965	50	50	1,2665	65
21	1,1015	50	51	1,2730	65
22	1,1065	50	52	1,2790	60
23	1,1115	55	53	1,2850	60
24	1,1170	50	54	1,2910	60
25	1,1220	55	55	1,2970	60
26	1,1275	50	56	1,3035	65
27	1,1325	55	57	1,3100	65
28	1,1380	50	58	1,3165	65
29	1,1430	60	59	1,3230	65
30	1,1490	50	60	1,3295	65

Ce mode de variation des densités est fort différent de celui qu'elles devraient suivre, si les particules de l'acide, une fois désagrégées, ne faisaient que de se disséminer indifféremment parmi celles de l'eau, à l'état de simple mélange. En comparant l'ordre de succession des densités qui aurait lieu alors, avec celui qui a lieu réellement, on reconnaît que, dans toutes les phases physiques où le système mixte peut subsister à l'état de liquidité, l'acide contracte la masse de l'eau mise en sa présence, avec une puissance dont l'effet devient de moins en moins sensible à mesure que l'eau devient relativement plus abondante. Comme si chaque particule d'acide exerçait sur les particules d'eau qui l'environnent une attraction à petite distance, plus énergique sur les plus proches, moindre sur les plus éloignées, et variant avec continuité entre ces extrêmes. C'est là précisément le caractère général que nous offrent les affinités chimiques (*).

§ 11. L'observation des phénomènes rotatoires conduit à une conclusion semblable. L'eau ne possède pas le pouvoir rotatoire. Si les particules de l'acide ne faisaient que se répandre parmi celles de l'eau, sans les impressionner physiquement et sans en être réciproquement impressionnées, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$, évalué pour un rayon de réfrangibilité fixe, dans un même état de la température, devrait se trouver constant quelle que fût la proportion d'eau employée; et ainsi, les déviations observées α, devraient s'accorder à le donner tel. C'est en effet ce qui a lieu, non pas rigoureusement, mais avec une très-grande approximation, dans une foule de cas, où des substances actives sont mises en solution aqueuse, comme je l'ai annoncé dans le § 8; et aussi, fût-ce seulement après avoir été averti par les phénomènes dont je vais rendre compte, que je

---

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. X, p. 309, § 39; et p. 321, § 46.

parvins, au moyen d'épreuves excessivement délicates, à constater dans ces cas mêmes, la variabilité sensible du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$. Mais, dans les solutions aqueuses d'acide tartrique, droit ou gauche, cette variabilité se manifeste avec tant de continuité et d'évidence, qu'il est impossible de la méconnaître. Si l'on forme une série de systèmes pareils, 15 ou 20 par exemple, où les proportions pondérales ε, e, d'acide et d'eau, varient progressivement par tous les degrés compatibles avec l'état de liquidité, et qu'on observe la déviation α que chacun d'eux imprime à un rayon polarisé de réfrangibilité fixe, par exemple au rayon rouge, dans des conditions égales de température, les valeurs successives de $[\alpha]_r$ qu'on en déduit, présentent une marche de variation continue, régulière, qui s'exprime avec toute la précision des observations elles-mêmes, par une relation linéaire de la forme

$$(2) \qquad [\alpha]_r = A + Be,$$

A et B étant deux coefficients numériques indépendants de e et de ε, qui sont, comme $[\alpha]_r$, adaptés à l'unité de longueur que l'on a choisie. Ici, comme je l'ai annoncé au § 6, j'ai pris comme unité le décimètre, pour n'avoir pas à énoncer de trop petites fractions (*).

§ 12. Le coefficient A varie continûment avec la température. Pour l'acide droit, il devient nul vers 22°,5, et il est positif au-dessus de ce terme, négatif au-dessous. Les signes seraient inverses pour l'acide gauche. Ayant suivi par l'expérience la succession de ses valeurs depuis 26 degrés centésimaux jusqu'à 6 degrés, j'ai reconnu, qu'en passant d'une de ces limites à l'autre, elles éprouvaient un dé-

---

(*) Les nombreuses expériences qui établissent cette loi et tous les autres résultats que je vais énoncer, sont rapportés en détail dans deux Mémoires lus à l'Académie des Sciences en 1836 et 1837; lesquels sont insérés dans sa collection, aux t. XV, p. 92, et t. XVI, p. 229.

croissement très-lent dont la marche était presque uniforme, j'en ai déduit par interpolation un tableau numérique dont l'application, entre ces deux termes, ne peut manquer d'être exacte, et doit même s'étendre sans erreur notable à quelques degrés au-dessus ou au-dessous. Je le rapporte ici comme étant un élément essentiel pour l'intelligence des phénomènes. Les valeurs de A y sont exprimées en prenant le décimètre pour unité de longueur.

TEMPÉRATURES en degrés centésimaux.	VALEURS du coefficient A en degrés centésimaux.	DIFFÉRENCES pour 1 degré.
+ 6	− $2^{\circ},23873$	+ $0^{\circ},17660$
7	2,06213	0,16964
8	1,89249	0,16309
9	1,72940	0,15694
10	1,57249	0,15107
11	1,42142	0,14556
12	1,27586	0,14033
13	1,13553	0,13543
14	1,00010	0,13066
15	0,86944	0,12625
16	0,74319	0,12203
17	0,62116	0,11802
18	0,50314	0,11419
19	0,38895	0,11055
20	0,27840	0,10608
21	0,17132	0,10379
22	− 0,06753	0,10062
23	+ 0,03309	0,09759
24	0,13068	0,09474
25	0,22542	0,09197
26	0,31739	

§ 13. Quant au coefficient B, il m'a paru être indépendant de la température; et, en l'évaluant d'après les déviations α_r à la lumière rouge, à travers un verre coloré par le protoxyde de cuivre, je l'ai trouvé égal à $+ 14^{\circ},3154$, le décimètre étant pris pour unité de longueur, comme

dans le tableau des valeurs du coefficient A (1). Des épreuves décisives, quoique indirectes, m'ont fait voir que la même forme de relation, également linéaire, entre les $[\alpha]$ et les e, doit s'étendre à tous les autres rayons simples, avec des valeurs différentes des coefficients A et B (2). De là résulte la composition toute particulière des teintes que les solutions aqueuses d'acide tartrique présentent dans les deux images obtenues par le mouvement circulaire du prisme analyseur, quand le faisceau polarisé qu'on y transmet est composé de lumière blanche. La nature de ces teintes, et l'ordre dans lequel on les voit se succéder les unes aux autres, sont tellement spéciales aux solutions aqueuses d'acide tartrique, droit ou gauche, qu'elles font reconnaître sa présence au simple aspect. Mais ceci est un phénomène sur lequel j'aurai plus loin occasion de revenir.

§ 14. L'expression générale des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$, donnée par la formule (2), se trouve ainsi complétement préparée, pour les applications numériques. Mais, dans les recherches physiques la simple proportionnalité n'est presque jamais que le premier terme des lois naturelles. Pour être en droit de l'employer, même à ce titre, comme une expression réellement approximative des phénomènes auxquels on l'applique, il faut s'assurer qu'elle ne s'en écarte pas indéfiniment quand on la prolonge hors de la

---

(1) Ces verres ne sont pas rigoureusement monochromatiques, mais ils approchent assez de l'être pour qu'on puisse les employer sans une sensible erreur dans ce genre de déterminations. Celui qui m'a servi pendant beaucoup d'années, m'avait été prêté par Arago.

En examinant dans l'obscurité, la place occupée sur un spectre très-dispersé, par l'espèce de lumière rouge qu'il transmettait le plus abondamment, je la jugeai un peu moins réfrangible que le rouge extrême de Newton. Et cette évaluation se trouva bien plus tard confirmée par des observations directes sur les raies du spectre que je fis avec l'assistance de M. Foucault. (Voyez les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 650 (22 septembre 1845); et *Mémoires* de la même Académie, t. XX, p. 232.

(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 229, § V.

série des expériences qui ont servi à l'établir. Ici, les deux limites extrêmes de cette application seraient $e = 0$; $e = +1$. La première répond au cas où l'acide serait observé à l'état de désagrégation, sans addition d'eau; la seconde au cas idéal où la masse de l'eau serait infinie, comparativement à la masse de l'acide dissous. Il faut donc étudier les indications de la formule à ces deux limites.

Aux températures où j'ai opéré, la plus petite valeur à laquelle j'aie pu faire descendre la variable e, pour obtenir des solutions stables a été 0,400. La température ambiante était alors + 25 degrés centigrades. Le poids de l'eau $\frac{2}{3}$ de celui de l'acide. Une autre fois, à la température de + 14 degrés, la dissolution de l'acide s'est trouvée complète avec la valeur de e, à peine plus forte, 0,403. Mais la dissolution était presque saturée. Car la température ayant éprouvé un très-faible abaissement, les deux images formées par le prisme analyseur, à travers un tube de 516 millimètres, se montraient entourées d'un faible halo de même couleur qu'elles, ce qui indiquait un commencement de précipitation.

Heureusement, plus tard, grâce à l'assistance de mon ami Laurent, j'ai pu prolonger l'application de la formule et en vérifier la justesse jusqu'à la limite même de e nul, où le pouvoir rotatoire de l'acide est représenté par la constante A, pour chaque série de solutions observée à une même température. Or l'expérience m'avait appris que, depuis la température de + 26 degrés jusqu'à + 6 degrés, et probablement un peu au-dessous de cette dernière limite, les valeurs de A, variaient conformément au tableau que je viens de rapporter dans le § 12. De sorte qu'il restait à voir, si, la même loi de variation subsisterait encore dans l'acide solide, rendu amorphe. L'épreuve en fut faite à plusieurs reprises, sur des masses d'acide tartrique liquéfiées par la chaleur, sans perte d'eau, puis versées dans des cuves rectangulaires de dimensions

connues, dont les parois étaient formées de glaces minces; après quoi, étant portées sur l'appareil de polarisation, l'acide était observé optiquement, depuis l'état de liquidité, jusqu'après sa solidification par le refroidissement, à l'état amorphe. Dans ces changements d'agrégation amenés par l'abaissement progressif de la température, le pouvoir rotatoire, d'abord dirigé vers la droite et très-énergique, s'affaiblit graduellement, puis s'intervertit; et, quand on l'observa dans cette dernière phase, aux températures de $+17$ degrés, $+15$ degrés, $+3^\circ,5$ l'acide étant devenu solide, on le trouva sensiblement tel que l'assignait notre tableau des valeurs du coefficient A conclu des solutions aqueuses, ce qui vérifiait la justesse de la relation linéaire, jusqu'à la limite extrême où e devient nul (*).

L'autre limite de la formule, $e = +1$, répond au cas idéal, où la masse de l'acide serait infiniment petite, et comme nulle, comparativement à celle de l'eau dans laquelle elle est dissoute. Les observations ne sauraient être pratiquement étendues jusqu'à cette limite, puisqu'elles exigeraient l'emploi de tubes d'une immense longueur. On ne peut qu'en approcher. Je les ai poussées jusqu'à des cas où la fraction e surpassait tant soit peu $0,96$; et la relation linéaire s'y est trouvée tout aussi exacte que pour les proportions d'eau moindres. Le tube d'observation avait un peu plus de 1 mètre de longueur. Il m'a paru inutile d'aller au delà de cette épreuve, si voisine de la limite finale. Car il n'est nullement vraisemblable que la marche du pouvoir rotatoire, jusque-là si continûment croissante, éprouvât un changement brusque dans les quatre derniers centièmes de e qui restent à parcourir.

§ 15. Ces vérifications étant faites, toutes les particularités de l'action rotatoire que les solutions aqueuses

---

(*) On peut voir tous les détails de cette expérience, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 354-367 (mars 1850).

d'acide tartrique exercent sur la lumière polarisée, sont complétement définies, et assignables en nombres pour le rayon rouge, au moyen des deux équations suivantes, dont les constantes sont calculées en prenant le décimètre pour unité de longueur :

$$(1) \qquad [\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l \varepsilon \delta},$$

$$(2) \qquad [\alpha]_r = A + Be,$$

dans lesquelles on a toujours par convention : $\varepsilon + e = 1$.

La première s'applique à tous les milieux liquides, composés d'une substance active et de substances inactives. La seconde est particulière aux solutions aqueuses d'acide tartrique cristallisé.

Si l'on égale entre elles les deux expressions de $[\alpha]_r$, et que l'on remplace ε par sa valeur générale $1 - e$, on en tire :

$$(3) \qquad \alpha_r = l\delta[A + (B - A)e - Be^2].$$

Ceci donne la grandeur de la déviation α_r qui sera imprimée au rayon rouge, à travers l'épaisseur e, par toute solution aqueuse d'acide tartrique dont on connaîtra le dosage, et la densité pour la température t à laquelle on l'observe.

Quand $e = 0$, α_r se réduit à $l\delta A$: c'est la déviation que produirait l'acide désagrégé, si on l'observait isolément, dans l'état amorphe, à travers l'épaisseur l: δ étant sa densité quand il se sépare de l'eau dans cet état, par précipitation, à la température t (1).

Quand $e = 1$; $\alpha_r = 0$: la déviation devient nulle, parce que la solution n'est que de l'eau pure, qui, par elle-même, ne possède pas le pouvoir rotatoire.

---

(1) Sur la manière de déterminer expérimentalement cette densité, *voyez* le t. XV des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, p. 137-140.

Entre ces deux termes extrêmes, les α_r calculés ne s'écartent des observations que dans les étroites limites d'incertitudes que celles-ci comportent; comme on peut le constater en les éprouvant sur les nombreuses séries d'expériences rapportées dans les tomes XV et XVI des *Mémoires de l'Académie des Sciences*. Au reste, cet accord est d'une nécessité logique, puisque tous les éléments de la formule (3), et cette formule même, ne sont que des déductions immédiates de ces expériences, prises dans leur ensemble, sans aucune intervention d'hypothèse (1).

§ 16. Connaissant ainsi toutes les lois physiques des phénomènes rotatoires opérés par les solutions aqueuses d'acide tartrique, il faut chercher à découvrir le mécanisme des réactions mutuelles par lesquelles la substance active et la substance inactive concourent à leur accomplissement. Pour préparer la solution de ce problème, je rassemble ici les caractères observables de ces réactions qui sont fournis par l'expérience.

1°. Lorsque l'acide tartrique est dissous dans l'eau, ses molécules constituantes ne se disséminent point, parmi celles de l'eau, à l'état de simple mélange. Il s'exerce entre les unes et les autres, une mutuelle attraction à petite dis-

---

(1) Pour appliquer correctement la formule (3), il faut se rappeler que les coefficients A et B ont été évalués en prenant le décimètre pour unité de longueur, d'où il suit que l doit être exprimée dans la même espèce d'unité. Admettant donc celle-ci, quand la température t sera donnée en degrés centésimaux, on prendra la valeur correspondante de A, dans le tableau du § 12, et l'on attribuera au coefficient B sa valeur constante $+ 14°,3154$ qui convient à l'acide droit. Pour l'acide gauche, les signes de ces valeurs seraient inverses. Si, au lieu du décimètre, on voulait adopter une autre unité de longueur, plus grande ou moindre, les valeurs numériques des coefficients A, et B, devraient être agrandies, ou affaiblies, dans le même rapport. Mais alors l'expression numérique de l, subirait une variation exactement inverse. De sorte, qu'en définitive, la grandeur de la déviation α_r, résultera toujours la même, et directement proportionnelle à la longueur *absolue* du tube à travers lequel on l'observera, comme la nature du phénomène l'exige.

tance qui contracte leur ensemble, plus que si elles étaient simplement mélangées.

2°. Cette réaction produit tout son effet instantanément. Car, dès que la dissolution est opérée, le liquide mixte exerce sur la lumière polarisée, le pouvoir rotatoire définitif, qui convient à son dosage, et à la température où on l'observe, sans que le temps, apporte aucun changement à ses effets.

3°. L'association, qu'on me permette de dire pour abréger *la combinaison* qui s'établit ainsi entre les deux substances, est générale pour toute leur masse. Aucune portion n'y échappe. Car, une parcelle de l'une ou de l'autre, si petite qu'elle soit, étant introduite dans un pareil système déjà formé, tout son ensemble est à l'instant changé, comme le prouve le changement de son pouvoir rotatoire, qui devient tel que le comporte son nouveau dosage.

4°. Chaque système mixte, ainsi formé, se montre *physiquement* homogène, à toutes les épreuves qu'on peut lui faire subir. Toutes les portions d'étendue sensible qu'on en peut extraire, dans quelque partie de sa masse qu'on les prenne, présentent exactement la même densité, la même composition chimique, et un pouvoir rotatoire égal. L'observation, si prolongée qu'elle soit, ne fait apercevoir aucune différence appréciable dans leur constitution ou leurs qualités, lesquelles se maintiennent invariables tant que la température reste constante.

L'interprétation mécanique de ces faits, la seule qui me paraisse en résulter naturellement sans y mêler d'hypothèses, c'est qu'il s'opère entre l'acide et l'eau une véritable combinaison chimique formant des groupes moléculaires dont les proportions constituantes varient avec le dosage de chaque solution.

§ 17. Pour développer cette idée je reprends la marche de raisonnement que nous avons suivie dans le § 6, et j'emploie de même le millimètre comme unité de longueur. La densité δ représentera le poids d'un millimètre

cube de la solution exprimé en milligrammes, à la température où l'on observe. Désignons par μ une fraction de ce volume, qui soit de l'ordre de petitesse des groupes formés. Alors chacun de ces groupes pèsera en milligrammes $\mu\delta$, et les poids des deux éléments qui le composent, seront

Acide... $\mu\varepsilon\delta$; Eau... $\mu e\delta$.

Le second, qui, par lui-même, ne possède pas le pouvoir rotatoire, le recevra du premier par communication, dans la combinaison qu'il forme avec lui.

La réunion de tous ces groupes composera donc la masse totale de la solution aqueuse proposée, qui, à ce point de vue, devra être envisagée comme un liquide physiquement homogène, doué du pouvoir rotatoire dont ils seront les éléments actifs.

Alors, si l'on représente par le symbole $(\alpha)_r$ le *pouvoir rotatoire moléculaire* de ce liquide, évalué pour 100 millimètres, dans son application au rayon rouge, on aura, conformément aux principes établis au § 6,

$$(4) \qquad (\alpha)_r = \frac{\alpha_r}{l\delta},$$

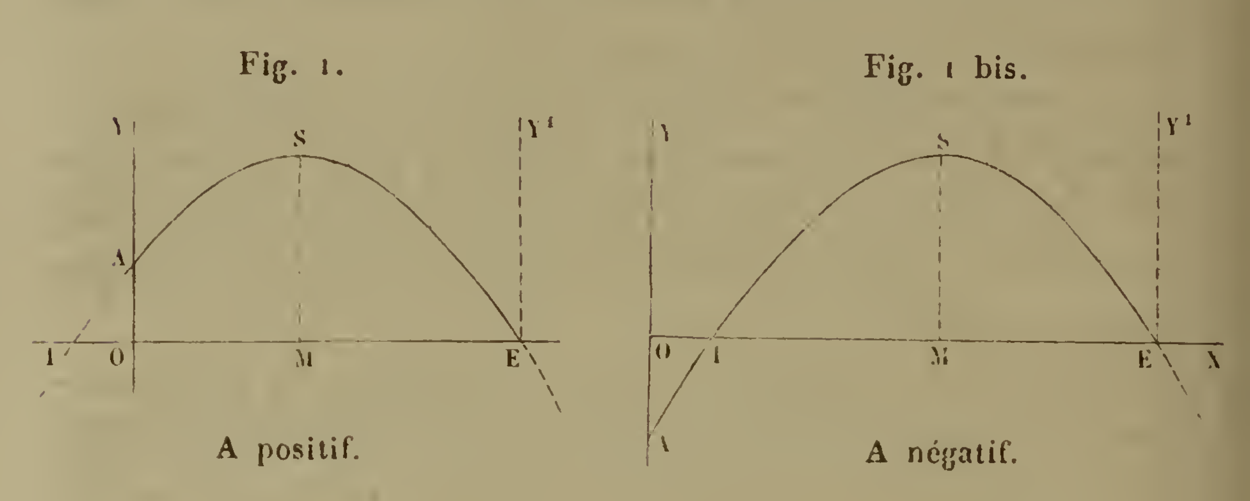
l devant être exprimé en parties du décimètre, pris comme unité de longueur.

Or, justement l'équation (3) du § 15 nous donne l'expression du rapport $\frac{\alpha_r}{l\delta}$, dans son application spéciale aux solutions aqueuses d'acide tartrique. L'empruntant donc, et la substituant ici dans le second membre, on aura définitivement

$$(\alpha)_r = \mathrm{A} + (\mathrm{B} - \mathrm{A})e - \mathrm{B}e^2.$$

Quand $e = 0$, le second membre se réduit à A, c'est-à-dire au pouvoir propre de l'acide sans addition d'eau, pour la température où l'on opère. Quand $e = 1$, il devient nul,

parce que la solution n'est que de l'eau pure. Il devient nul encore lorsque e est égal à $-\frac{A}{B}$. Mais cette seconde valeur n'est physiquement réalisable que dans les températures où A est négatif, parce que A étant positif, elle supposerait que l'on enlève de l'eau à l'acide au lieu d'en ajouter. Entre ces limites extrêmes de e, les valeurs de $(\alpha)_r$ sont les ordonnées d'une parabole du second degré, dont l'axe SM, (*fig.* 1 et 1 bis), est parallèle à l'axe OY des ordonnées $(\alpha)_r$,



et placé à une distance de l'origine égale à $\frac{B-A}{2B}$. Cette proportion d'eau est donc celle qui, pour chaque température, donne aux groupes d'eau et d'acide le pouvoir rotatoire le plus énergique, dont l'expression est $\frac{(A+B)^2}{4B}$. Mais il est facile de voir que ce maximum ne répond pas à un nombre défini d'atomes chimiques. Car la proportion d'eau qui le donne étant $\frac{B-A}{2B}$, la proportion d'acide correspondante est $\frac{B+A}{2B}$; et $\frac{B-A}{B+A}$ est le rapport pondérable de l'eau à l'acide. Or les deux termes de ce rapport renferment le coefficient A qui varie avec la température, tandis que B ne varie pas sensiblement, du moins dans les limites de nos expériences. Il est donc évident que le rapport luimême change de valeur quand la température change; de

sorte que le maximum de pouvoir rotatoire répond à des proportions sans cesse différentes des deux principes combinés. Toutefois, la forme même de la parabole reste invariable pour le même rayon à toute température; car son paramètre ne dépend que de B.

§ 18. A la suite du travail que je viens de rappeler, je fis un certain nombre d'expériences analogues sur l'acide tartrique dissous dans l'alcool et l'esprit-de-bois (1). Ces nouvelles solutions m'ont offert, comme les précédentes, des pouvoirs rotatoires variables avec le dosage et avec la température. Mais, ne comprenant pas alors l'intérêt qu'il y aurait à constater en détail les lois physiques de ces phénomènes, pour les comparer à celles que m'avaient présenté les solutions aqueuses, je ne suivis pas cette voie de recherches qui aurait pu être si fructueuse, et je suis persuadé que des observateurs patients trouveraient beaucoup de profit à l'explorer.

SECTION II.

LES SYSTÈMES LIQUIDES TERNAIRES, COMPOSÉS D'ACIDE TARTRIQUE, D'EAU, ET D'ACIDE BORIQUE.

§ 1. Dans la section précédente, j'ai considéré les combinaisons binaires qui se forment en toutes proportions, à l'état liquide, entre l'acide tartrique et ses dissolvants inactifs. Quand ce fait me fut connu, je soupçonnai qu'il pourrait bien être général; et que les substances actives, qui m'avaient paru se répandre dans leurs dissolvants inactifs à l'état de mélange, décèleraient peut-être des réactions analogues, si leurs solutions étaient étudiées, à ce point de vue, par des épreuves plus délicates que celles auxquelles

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 240-262.

je les avais d'abord soumises. Ce fut effectivement ce qui arriva. Je n'en trouvai aucune pour laquelle l'état de combinaison ne se manifestât par des signes certains, exigeant seulement, dans certains cas, un contact plus ou moins prolongé pour devenir aussi intime qu'il peut l'être (1).

§ 2. Maintenant, dans un milieu liquide, ainsi composé d'une substance active, et d'une substance inactive sur la lumière polarisée, introduisez une troisième substance, également inactive, qui puisse entrer en solution avec les deux autres, sans les décomposer chimiquement, ni en être décomposée. Que devra-t-il arriver? Il est facile de le prévoir, par ce qui précède. Tant que le système ternaire ainsi constitué restera liquide, les trois sortes de particules qui s'y trouvent en présence réagiront simultanément les unes sur les autres, en vertu de leurs affinités mutuelles exercées à petite distance. Il se partagera donc tout entier en groupes ternaires, où ses éléments se trouveront combinés en proportions variables avec le dosage, et dans lesquels la substance douée du pouvoir rotatoire le communiquera plus ou moins énergiquement aux deux autres qui lui sont associées. De sorte que le pouvoir rotatoire résultant, rapporté à elle seule, devra varier continuellement, avec les proportions relatives des deux éléments inactifs amenés dans sa sphère d'activité sensible. Or, non-seulement les observations optiques confirment généralement cette induction, mais, dans un cas surtout, où les résultats de la triple combinaison se manifestent avec une particulière évidence, elle se montre si juste et si fidèle, qu'en la suivant, on peut assigner en nombres le pouvoir rotatoire des groupes chimiques propres à chaque dosage, aussi exactement qu'il est possible de l'apprécier par les observations optiques les plus précises. Et les lois physiques auxquelles ces phénomènes se mon-

---

(1) *Voyez*, à ce sujet, les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVI, p. 275-320 (novembre 1852).

trent soumis font clairement apercevoir le mécanisme perpétuellement variable, des réactions ternaires qui les produisent.

§ 3. Cet exemple, particulièrement remarquable de combinaisons ternaires, est fourni par les systèmes liquides composés d'acide tartrique, d'eau, et d'acide borique, la première de ces substances y étant seule active sur la lumière polarisée. Mais, avant de les étudier en détail, il convient de signaler deux singuliers phénomènes, qui s'opèrent instantanément dans l'acte même de leur formation.

Afin de les voir s'accomplir, prenons d'abord une solution aqueuse d'acide tartrique, droit ou gauche, n'importe de quel dosage. En la faisant traverser, par un faisceau de lumière blanche préalablement polarisé en un sens unique, on s'apercevra aussitôt que l'ordre et la grandeur relative des déviations qu'elle imprime aux plans de polarisation des rayons de réfrangibilités diverses, la distinguent essentiellement des solutions aqueuses, que l'on pourrait former avec toute autre quelconque des substances actives jusqu'à présent connues. En effet, dans celles-là, sans aucune exception, ces grandeurs croissent continûment avec la réfrangibilité; et la loi de leur dispersion est si approximativement pareille, qu'il faut employer des moyens d'appréciation très-délicats pour y constater des différences. C'est pourquoi, alors, la succession des images colorées qui se voient à travers le prisme analyseur, est toujours à peu près semblable à celles que donnent les plaques de quartz perpendiculaires à l'axe. Dans tous ces cas, quelle que soit la substance active employée, les plans de polarisation les plus déviés appartiennent aux rayons violets; les moins déviés aux rayons rouges; et, généralement, les grandeurs de ces déviations se montrent presque exactement réciproques aux carrés des longueurs des ondes lumineuses qui y correspondent.

Avec l'acide tartrique, droit ou gauche, la loi de la dis-

persion est tout autre. A quelque degré de dilution que l'on puisse l'observer, les plans de polarisation les plus déviés appartiennent aux rayons verts, les moins déviés aux rayons violets ; et les autres se répartissent entre ces deux-là, dans un ordre qui varie avec le dosage. Cela donne avec le prisme analyseur, des images colorées, qui, au simple aspect, se distinguent aussitôt de celles que toutes les autres substances actives produisent.

Ayant constaté, et remarqué soigneusement ces caractères spéciaux, dans la solution aqueuse d'acide tartrique dont on va faire usage, introduisez-y une très-petite proportion, seulement quelques millièmes d'acide borique, lequel par lui-même ne possède pas le pouvoir rotatoire. Dès qu'elle s'y est dissoute, tout le système liquide s'en trouve impressionné, et acquiert soudainement des propriétés moléculaires nouvelles. La loi de dispersion des plans de polarisation qui est particulière à l'acide tartrique a disparu. Elle est remplacée par la loi générale. En même temps, l'énergie absolue de l'action rotatoire est considérablement augmentée, et elle continue de croître avec les quantités d'acide borique introduites, tant qu'elles peuvent se maintenir à l'état de liquidité dans le système mixte. On ne peut voir sans étonnement, cette métamorphose complète que subit soudainement la solution primitive, par la seule présence d'un troisième corps, qui ne décompose chimiquement aucun des deux autres, et n'en est pas lui-même chimiquement decomposé.

§ 4. Une réaction générale aussi profonde, fait aisément prévoir que, dans les milieux liquides ainsi formés, les particules de l'acide tartrique, qui seules y possèdent par elles-mêmes le pouvoir rotatoire, ne sont pas simplement disséminées à l'état d'indifférence, parmi celles des deux autres substances inactives mises en leur présence; mais qu'elles y existent moléculairement combinées avec elles, en groupes ternaires, doués d'une énergie rotatoire

variable avec les proportions relatives des trois éléments matériels qui les constituent. C'est en effet ce que l'on peut vérifier immédiatement par le mode d'épreuve déjà exposé au § 7 de la section Ire, p. 211. Ayant formé une de ces solutions tartroboriques de dosage connu, dont la densité soit δ, et qui contienne, dans chaque unité de poids une proportion d'acide tartrique exprimée par ε, les proportions des deux autres éléments inactifs y étant quelconques, si l'on nomme α la déviation imprimée par ce système à un rayon polarisé de réfrangibilité fixe, le rayon rouge, par exemple, à travers un tube de la longueur l, le pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]$, que l'acide tartrique y exerce, sera exprimé généralement par la formule

$$(1) \qquad [\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}.$$

Or, cet $[\alpha]$ qui devrait rester constant pour tous les dosages, si l'acide tartrique était simplement disséminé à l'état d'indifférence, dans les systèmes liquides ainsi composés, s'y montre au contraire perpétuellement variable, avec les proportions relatives des deux substances inactives qu'on lui associe; ce qui prouve que toutes trois concourent simultanément aux effets observés.

§ 5. Dans la section Ire, nous avons mis en évidence l'action immédiate que les molécules de l'acide tartrique exercent sur celles de l'eau, quand les unes et les autres sont mises en présence à l'état de liberté, sans aucune intervention étrangère. On voit pareillement s'opérer une réaction immédiate entre l'acide tartrique et l'acide borique, quand leurs particules sont amenées en présence par la fusion ignée convenablement ménagée. Alors, après le refroidissement, on obtient des masses solides, amorphes, bien plus continues et diaphanes que n'en donnerait l'acide tartrique fondu isolément, et exerçant aussi, vers la droite de l'observateur, un pouvoir rotatoire bien plus considérable,

dont l'intensité varie avec les proportions relatives des deux corps. Dans une expérience de ce genre que j'eus l'occasion de faire en 1850, grâce à l'obligeant et habile concours de mon ami Laurent, nous avions formé quatre masses pareilles, d'épaisseur égale, dans lesquelles l'acide borique entrait pour des proportions de poids variées depuis $\frac{1}{11}$ jusqu'à un peu moins de $\frac{1}{4}$, cette dernière dépassant de beaucoup les limites que le peu de solubilité de l'acide borique, aurait permis d'atteindre, sans précipitation, dans des solutions aqueuses faites aux températures ordinaires (1). L'action de ces quatre systèmes sur la lumière polarisée se montra, pour tous, dirigée vers la droite, et très-énergique. La déviation qu'ils imprimaient au plan de polarisation du rayon jaune, s'élevait depuis 14 degrés jusqu'à 40 degrés; tandis que, à la même température, des masses amorphes, de même dimension, formées d'acide tartrique seul, n'auraient imprimé qu'une très-faible déviation, vers la gauche, au plan de polarisation de ce même rayon. Les quatre masses mixtes étant égales en épaisseur, et aussi très-sensiblement égales en densité, le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ que l'acide tartrique avait acquis dans chacune d'elles ne contenait de variable que le facteur $\frac{\alpha}{\varepsilon}$, lequel, évalué d'après les observations, se trouva croître avec continuité proportionnellement à la fraction qui exprimait la part pondérale de l'acide borique dans chaque alliage. Car en désignant cette fraction par β, les quatre valeurs de ce facteur étaient représentées, avec une exactitude équivalente aux observations elles-mêmes, par l'expression linéaire :

$$\frac{\alpha}{\varepsilon} = A + B\beta,$$

(1) Tous les détails de cette expérience sont exposés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 368 et suiv.

A et B étant deux coefficients numériques dont les valeurs, à la température actuelle $+4^\circ$, se trouvaient être :

$$A = -2^\circ,8775, \quad B = +185^\circ,330.$$

La simple proportionnalité, ce premier terme des lois naturelles, est donc encore ici seule perceptible, comme dans les solutions aqueuses d'acide tartrique ; et elle continue également d'être applicable jusqu'à la limite inférieure du phénomène, où la fraction β serait nulle, ce qui supposerait que le système ne contient plus du tout d'acide borique. Car la valeur du coefficient A reproduit très-fidèlement la faible action lévogyre qu'une masse amorphe d'acide tartrique, égale en épaisseur aux masses observées, exercerait sur le plan de polarisation du rayon jaune, à la température de $+4^\circ$.

Maintenant, ces deux éléments de nos solutions ternaires, l'acide borique et l'eau, qui individuellement impressionnent l'acide tartrique, s'impressionnent-ils mutuellement quand ils sont mis en présence l'un de l'autre? On doit le croire, puisque l'acide borique est soluble dans l'eau. Et, bien qu'il ne s'y dissolve qu'en très-petite proportion aux températures ordinaires, la désagrégation qu'il subit alors, montre que ses particules cèdent à une puissance de disjonction, supérieure à l'attraction mutuelle qui les tenait réunies. Mais, apparemment, les produits de cette réaction ne sont pas constitués dissymétriquement, comme il le faudrait pour dévier les plans de polarisation de la lumière. Car les solutions aqueuses d'acide borique, se montrent absolument dénuées de pouvoir rotatoire, et l'eau par elle-même ne possédant point ce pouvoir, il faut en conclure que l'acide borique en est également dépourvu. Cela se confirme quand on l'observe dissous dans l'eau en combinaison avec la soude qui est par elle-même inactive sur la lumière polarisée. Car la solution ternaire ainsi formée est pareillement dénuée de pouvoir rotatoire. Mais ces deux corps, l'eau et

l'acide borique, individuellement inactifs, deviennent actifs par communication, et réagissent optiquement l'un sur l'autre quand ils sont mis ensemble en présence de l'acide tartrique, comme on le verra plus loin. C'est ainsi que deux barreaux de fer doux, soustraits à toute influence magnétique, n'exercent l'un sur l'autre ni attraction ni répulsion à distance; mais ces facultés se développent en eux, quand ils sont mis simultanément en présence d'un aimant dont l'influence les fait naître (1).

§ 6. Venons maintenant au cas complexe, où l'acide tartrique, associé aux deux substances inactives, l'acide borique et l'eau, forme avec elles une diversité illimitée de systèmes liquides ternaires, différents seulement les uns des autres par les proportions relatives des trois principes qui les constituent. Tous ces systèmes exercent sur la lumière polarisée des actions, dont l'intensité, le sens même, varient perpétuellement avec leur composition. De sorte que chacune des substances composantes, tant active, qu'inactive, y prend une part propre, dépendante de sa proportion actuelle avec les deux autres, et cette part est l'inconnue qu'il

---

(1) Quand je rédigeai ce paragraphe je n'avais plus présents à l'esprit les détails des épreuves que j'avais dû faire autrefois, pour m'assurer que l'acide borique, la potasse, et la soude, n'exercent individuellement aucune action appréciable sur la lumière polarisée. Voulant donc ne laisser sur ces faits aucun doute possible je priai mes amis MM. Berthelot et Pasteur de vouloir bien les vérifier, ce qu'ils firent avec beaucoup de complaisance : le premier sur des solutions aqueuses d'acide borique, de potasse, de soude; le second sur des solutions pareilles, de ces deux alcalis et de borax, qu'ils s'accordèrent à reconnaître complétement inactives sur la lumière polarisée. J'ai retrouvé depuis, dans un ancien registre, le détail d'épreuves analogues que j'avais faites en 1835 sur des solutions aqueuses d'acide borique, d'autres de borax, presque saturées à des températures de 60 à 70 degrés, que j'observais, à ces mêmes températures, à travers un tube ayant 1 mètre de longueur. Elles ne m'avaient présenté aucune trace d'action. Ce résultat s'accorde avec le fait, jusqu'ici général, qu'aucune substance d'origine purement inorganique, ne possède, par elle-même, le pouvoir rotatoire *moléculaire*. On ne connaît, jusqu'à présent, que des produits provenant de l'organisation végétale, ou animale, qui en soient naturellement doués.

s'agit de découvrir. Cela revient évidemment à résoudre le problème suivant : Étant proposé un quelconque de ces systèmes, de dosage connu, assigner, par un calcul direct, la valeur $[\alpha]$ du pouvoir rotatoire absolu que la substance active y exercera sur un rayon de réfrangibilité fixe, en s'appuyant sur un nombre fini, et restreint, de données expérimentales, qui, une fois établies, serviront de constantes, applicables à toute l'infinité de cas proposés. Quand $[\alpha]$ sera ainsi obtenu, la déviation observable α que le système proposé exerce sur le même rayon type, se conclura de la formule

$$(2) \qquad \alpha = [\alpha]\, l \varepsilon \delta,$$

qui est l'inverse de la formule (1), § 4.

§ 7. Je me suis appliqué en vain, pendant beaucoup d'années, à résoudre ce problème. J'avais formé dans cette vue un grand nombre de solutions tartroboriques de dosages divers, pour chacune desquelles j'avais déterminé expérimentalement la densité δ, et la déviation observée α, sans que je pusse apercevoir aucune relation continue entre les valeurs numériques du pouvoir rotatoire résultant $[\alpha]$, tant elles me semblaient varier capricieusement avec les proportions relatives des trois substances associées.

Enfin, dans le cours de l'année 1835, je me mis à reprendre cette étude en suivant une voie méthodique, par laquelle je réussis à y pénétrer.

Pour simplifier le problème, j'ai d'abord étudié les systèmes liquides dans lesquels l'acide tartrique était associé à l'eau dans des rapports constants de poids, l'acide borique y étant en proportions variables, et progressivement croissantes, jusqu'à la limite de sa solubilité à la température où j'opérais. Chacun de ces systèmes pouvait donc être considéré comme composé d'un même *tartrate d'eau* associé à des doses variables d'acide borique, ce qui, à ce point de

vue, l'assimilait aux systèmes binaires que j'avais jusqu'alors étudiés, et dans lesquels le pouvoir rotatoire de la substance active avait toujours paru croître ou décroître proportionnellement au poids relatif de l'inactive qu'on lui associait. Afin d'établir ces nouvelles épreuves sur des données physiques, nombreuses et rigoureusement comparables, je me procurai une abondante provision d'acide tartrique cristallisé, bien pur, et je la partageai en trois solutions aqueuses, dans lesquelles le poids de l'acide étant 1, celui de l'eau était respectivement 1, 3, 5, ce que je rappellerai en les désignant par les symboles $S^{(1)}$, $S^{(3)}$, $S^{(5)}$. J'observai successivement leurs densités et leurs pouvoirs rotatoires, que je trouvai exactement conformes aux lois que j'avais précédemment établies pour ce genre de solutions binaires. Prenant alors, de chacune d'elles, des poids connus, et divers, j'introduisis dans celles de même dosage, des quantités d'acide borique soigneusement pesées, et progressivement croissantes, depuis les plus minimes que je pusse apprécier, jusqu'aux plus fortes qui pussent s'y maintenir liquides (1). J'obtins ainsi trois séries de solutions tartroboriques $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$, comprenant, de la première sorte 9, de la seconde 5, de la troisième 15. Je déterminai expérimentalement, pour chacune de ces 29, sa densité, et le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ que l'acide tartrique y exerçait sur le rayon rouge. Quoique ces préparations eussent été effectuées dans deux années différentes, 1835 et 1836, le hasard des saisons, plutôt qu'une prévision calculée, fit qu'elles eurent lieu à des températures centésimales à peine différentes, $+23^\circ,8$; $+23^\circ,4$; $+21^\circ,5$, justement dans

---

(1) Tous les détails des manipulations à effectuer pour préparer les expériences, les calculs nécessaires pour en développer les conséquences, établir et appliquer les lois physiques qui s'en déduisent, sont exposés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 82 et suivantes.

cette phase de température où le pouvoir rotatoire propre de l'acide tartrique est presque nul (1). Voici maintenant les résultats qu'elles ont présentés.

Dans chaque série de solutions $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ de l'acide tartrique croissait continûment avec la dose relative d'acide borique qui s'y trouvait associée. Mais, dans toutes trois, cet accroissement était bien loin de suivre la loi simple de proportionnalité. Voulant donc, en cette circonstance, me guider uniquement sur l'expérience comme je l'avais fait toujours, je construisis graphiquement, pour chaque série, le lieu géométrique des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$ conclus des observations, en prenant pour abscisses les proportions β d'acide borique contenues dans l'unité de poids des solutions correspondantes, et disposant ces deux coordonnées rectangulairement l'une à l'autre. J'obtins ainsi trois lignes visiblement courbes, dont la *Pl. II*, présente la reproduction fidèle; et, par les épreuves géométriques, je reconnus que, dans toute l'étendue de leur cours comprise entre les valeurs de β qu'embrassaient les expériences, elles s'assimilaient parfaitement à trois branches d'hyperboles équilatères, ayant leurs asymptotes parallèles aux axes des coordonnées. Ce résultat, traduit en langage algébrique, me donna, pour la relation des $[\alpha]_r$ et des β, une expression de la forme suivante :

$$(3) \qquad [\alpha]_r = A + \frac{B\beta}{\beta + C},$$

où les lettres A, B, C, désignent trois coefficients numériques propres à chaque série. Mais de ces trois, le premier A, qui répond à β nul, est donné directement dans chaque série par la relation linéaire antérieurement établie pour les solutions d'acide tartrique purement aqueuses; de sorte que les deux autres B, C, sont les seuls qu'on ait besoin d'em-

(1) Sect. I, § 12.

prunter aux observations faites sur les systèmes mixtes, où l'acide borique est ajouté, en doses variables, aux trois tartrates d'eau primitifs. Ayant donc déterminé ainsi les valeurs de ces deux coefficients par deux observations prises dans chaque série, je les ai trouvées telles que les présente le tableau suivant, auquel j'ai joint la valeur du coefficient A appartenant au tartrate d'eau pure qui leur est associé.

DÉSIGNATION des trois séries de solutions tartroboriques.	RAPPORT du poids de l'eau à celui de l'ac. tartrique employé. $\frac{e}{\varepsilon}$	COEFFICIENTS NUMÉRIQUES de l'hyperbole équilatère.			TEMPÉRATURE moyenne des observations de chaque série. t.	PROPORTION maximum d'acide borique dans l'unité de poids. $\beta^{(m)}$.
		A.	B.	C.		
$\Sigma^{(1)}$	1,036666	+ 7°,2661	+143°,44690	+0,28093240	+23°,8	0,0940086
$\Sigma^{(2)}$	3,000000	9,5830	+ 70,32000	0,07538666	23,4	0,0491960
$\Sigma^{(5)}$	5,000000	10,3336	+ 51,88556	0,034308553	21,5	0,0695477

Les $[\alpha]_r$ des trois séries $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$ sont devenues ainsi complétement calculables en nombres, pour toutes les valeurs de β qu'elles embrassaient, conséquemment pour toutes les observations que j'en avais faites. Or, dans toutes ces solutions ternaires de dosages divers, 9 de la première série, 5 de la deuxième, 17 de la troisième, les différences entre les $[\alpha]_r$ calculés et observés, se montrèrent tout à fait accidentelles et presque inappréciables (1). D'où l'on doit conclure que l'expression hyperbolique (3) représente généralement la loi, je ne dis pas naturelle, mais physiquement observable, des actions exercées sur la lumière polarisée par les sys-

(1) C'est ce qu'attestent les tableaux insérés *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 112.

tèmes ternaires, dans lesquels un même tartrate d'eau est associé à des doses d'acide borique progressivement croissantes, depuis les plus faibles jusqu'aux plus fortes qui puissent s'y dissoudre aux températures ordinaires.

Cette expression hyperbolique des $[\alpha]_r$ comprend, comme cas particulier, la relation linéaire qui nous avait été seule sensible dans les tartrates d'eau pure. Car une ligne droite peut physiquement s'assimiler à une branche d'hyperbole très-peu courbe. Pour suivre les conditions analytiques de ce passage, reprenons l'expression linéaire :

$$(2) \qquad [\alpha]_r = A^{(1)} + B^{(1)} e,$$

à laquelle nous avions été conduits dans le § 11 de la Ire section. Si l'on veut lui substituer la forme hyperbolique (3) comme équivalente pour les appréciations physiques, on n'a qu'à supposer dans celle-ci

$$A = A^{(1)}; \qquad \frac{B}{C} = B^{(1)},$$

et attribuer au troisième coefficient C une valeur quelconque, très-considérable comparativement à l'unité. Alors, en y remplaçant la variable β par la lettre e, il en résultera

$$(3) \qquad [\alpha]_r = A^{(1)} + \frac{B^{(1)} e}{\frac{e}{C} + 1};$$

or, dans les applications physiques, e est toujours moindre que $+1$. Donc, puisque C est supposé très-grand comparativement à 1, le facteur $\frac{1}{\frac{e}{C}+1}$ se développera par la division en une série rapidement convergente, ce qui donnera en somme :

$$(3) \qquad [\alpha]_r = A^{(1)} + B^{(1)} e - B^{(1)} e \left[\frac{e}{C} - \left(\frac{e}{C}\right)^2 + \left(\frac{e}{C}\right)^3 \cdots \right].$$

Si l'on suppose le coefficient C infini, tous les termes compris entre les parenthèses s'évanouiront; et l'expression hyperbolique, réduite à ses deux premiers termes, coïncidera rigoureusement avec l'expression linéaire (2). Mais cette réduction semblera encore se réaliser, au jugement de l'observateur, si le coefficient C est seulement assez grand comparativement aux valeurs de la variable e employées dans les expériences, pour que les termes qui ont pour facteur le rapport $\frac{e}{C}$ échappent à ses appréciations. Ces détails m'ont paru nécessaires pour faire comprendre que la forme linéaire et la forme hyperbolique représentées par les équations (2) et (3), ne sont pas des fictions mathématiques disjointes, mais que la première n'exprime que la portion de la seconde qui se montre seule perceptible dans un grand nombre d'applications. Prenons comme exemple nos trois systèmes de solutions tartroboriques $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$. Quoique les valeurs du coefficient C y soient fort petites, si l'on voulait en restreindre l'application à des valeurs de β qui fussent beaucoup plus petites encore, le développement du facteur $\frac{1}{\frac{\beta}{C}+1}$ pourrait devenir assez convergent pour que tous les termes ultérieurs au premier fussent physiquement négligeables; et alors l'expression des $[\alpha]_r$ s'y trouverait réduite à la forme linéaire $A + \frac{B}{C}\beta$. Ainsi bornée, elle représenterait seulement la portion initiale de l'hyperbole qui embrasse ces très-petites valeurs de β, par conséquent les proportions minimes d'acide borique qui y correspondent. Mais, pour les proportions plus grandes que contiennent nos trois systèmes $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$, les valeurs de β devenant comparables, égales, ou même supérieures à celles du coefficient C, le rapport $\frac{\beta}{C}$ n'est plus négligeable comparative-

ment à 1; et le dénominateur $\beta + C$ acquiert des valeurs graduellement croissantes qui ralentissent l'accroissement progressif des $[\alpha]_r$. C'est cela que représente la portion de la branche hyperbolique, qui se montre sensiblement courbe ; de sorte que l'expression analytique des $[\alpha]_r$, pour embrasser toutes les doses d'acide borique que nos solutions contiennent, doit reproduire numériquement ces diverses phases de son cours, comme elle le fait.

§ 8. Lorsque M. Pasteur, en 1849, eut extrait l'acide tartrique gauche des combinaisons dans lesquelles il l'avait découvert, la connaissance des phénomènes que je viens de décrire, et des lois physiques qui les régissent, acheva de confirmer indubitablement les épreuves optiques d'où il avait conclu que l'action de ce nouveau corps sur la lumière polarisée, est, au signe près, identique à celle de l'acide tartrique droit. Car, en introduisant l'acide borique dans les solutions aqueuses qu'il en avait formées, et dans d'autres que nous avons formées nous-mêmes, on vit s'y opérer soudainement les mêmes métamorphoses, le même accroissement de pouvoir rotatoire à dosage égal, et l'exacte fidélité des $[\alpha]_r$ à suivre la même forme hyperbolique quand ce dosage se trouvait compris dans une de nos trois séries $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$. Ces preuves d'identité d'action étaient d'autant plus décisives, que, jusqu'alors, l'acide tartrique droit était le seul corps connu, sur lequel l'acide borique opérât de tels effets (1).

§ 9. Mais ces lois physiques dont l'emploi nous fut alors si utile, s'appliquaient uniquement au cas particulier, où un même tartrate d'eau est associé à des doses variables d'acide borique. Quoiqu'elles fussent en ma possession depuis

(1) M. Pasteur m'a communiqué récemment des expériences qui prouvent que l'acide malique en solution aqueuse est aussi influencé soudainement par l'introduction de l'acide borique. Mais l'étude de cette réaction, beaucoup plus difficile que celle que j'ai eu l'occasion de faire pour l'acide tartrique, n'est pas encore terminée.

1835, je n'avais trouvé depuis aucun moyen d'attaquer le cas général des systèmes tartroboriques à dosages quelconques, et un grand nombre d'expériences que j'avais faites avec beaucoup de soin sur des systèmes pareils, restaient isolées dans mes registres, sans que je pusse découvrir aucune relation entre leurs pouvoirs rotatoires. Enfin, après quinze années d'essais infructueux, je parvins à franchir ce pas en 1850 par une méthode dont j'aurais dû plus tôt m'aviser. Elle consiste à considérer successivement ces systèmes, comme des tartrates d'eau associés à des doses diverses d'acide borique; puis, comme des tartrates d'acide borique associés à des doses variables d'eau. Cet artifice de réduction est analogue à celui que les géomètres emploient pour étudier la configuration des surfaces courbes, en les coupant par deux séries de plans parallèles entre eux, et dirigées perpendiculairement l'une à l'autre.

§ 10. Pour en montrer l'usage dans la question présente, considérons généralement un système liquide Σ, composé d'acide tartrique, d'eau, et d'acide borique, où les proportions de ces trois substances, dans chaque unité de poids, seront respectivement représentées par ε, e, β, ces lettres désignant des fractions positives de l'unité, assujetties à la seule condition d'ensemble

$$[1] \qquad \varepsilon + e + \beta = 1.$$

Si nous déduisons de là les rapports :

$$[2] \qquad n = \frac{e}{\varepsilon}, \qquad \rho = \frac{\varepsilon}{\beta};$$

le premier caractérisera le système proposé comme un tartrate d'eau associé à la dose β d'acide borique; le second, comme un tartrate d'acide borique associé à la dose e d'eau.

De là on tirera, au besoin :

$$e = n\varepsilon = n\rho\beta, \qquad \varepsilon = \rho\beta,$$

et, par suite, en substituant dans l'équation [1]

$$[3]\qquad \begin{cases} [1+(1+n)\rho]\beta = 1, \\ [1+(1+n)\rho]\varepsilon = \rho, \\ [1+(1+n)\rho]e = n\rho. \end{cases}$$

Les rapports n et ρ étant essentiellement positifs, le facteur $1+(1+n)\rho$, sera toujours plus grand que 1, ρ, et $n\rho$. Conséquemment, si l'on connaît les valeurs de ces deux rapports pour un certain système, on obtiendra par les équations [3], les proportions fractionnaires, β, ε, e, des trois substances qui le constituent.

Dans toutes les expériences que j'ai pu faire anciennement, et dans toutes celles que j'y ai ajoutées à dessein, en 1850, les limites de solubilité des deux acides, à la température de 22°,5, autour de laquelle j'ai toujours opéré, ont exigé que le rapport n, ne fût jamais moindre que 1,04, et le rapport ρ moindre que 2; pouvant d'ailleurs, l'un et l'autre, avoir toutes les valeurs positives, possibles, au-dessus de celles-là. Le système proposé Σ, devra donc être censé satisfaire à ces nécessités de l'expérimentation, pour qu'on puisse le comprendre dans les cas qu'elle a embrassés.

Ces conventions étant admises, je dis que l'on pourra toujours assigner le pouvoir rotatoire du système proposé Σ, d'après son dosage, en s'appuyant sur les seules données fournies par les relations hyperboliques, propres aux trois séries fondamentales de solutions $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$, relations que nous avons numériquement établies dans le § 7 de la présente section. Même, deux de ces séries suffiraient à la rigueur pour résoudre ce problème, la troisième pouvant n'y être employée qu'à titre de vérification.

§ 11. A cet effet, concevons spéculativement trois solutions tartroboriques $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(3)}$, $\sigma^{(5)}$, où le rapport ρ soit le même que dans la proposée Σ, le rapport n, y ayant respectivement les mêmes valeurs $n^{(1)}$, $n^{(3)}$, $n^{(5)}$, qui lui sont

attribuées dans les trois systèmes de solutions fondamentales $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$. D'après ces deux conditions, les équations [3] feront connaître les trois éléments de leur dosage; et, de plus, en vertu de la seconde, elles se trouveront comprises dans les systèmes $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$; de sorte que la relation hyperbolique propre à chacun de ces systèmes, fera numériquement connaître les trois pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r^{(1)}$, $[\alpha]_r^{(3)}$, $[\alpha]_r^{(5)}$, qui leur correspondent individuellement. Ces données suffiraient. Mais, pour établir indubitablement la loi physique à laquelle nous allons les trouver assujetties, je supposerai que l'on forme à dessein un nombre quelconque d'autres solutions tartroboriques $\sigma^{(7)}$, $\sigma^{(8)}$, etc., ayant le même ρ, avec des valeurs différentes du coefficient n, desquelles on déterminera expérimentalement les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r^{(7)}$, $[\alpha]_r^{(8)}$, etc., que l'on adjoindra aux trois précédents. Toutes les solutions ainsi constituées, contiendront un même tartrate d'acide borique, le même que contient la proposée Σ, lequel s'y trouvera seulement associé à des proportions d'eau e différentes et variables entre elles. Or, si l'on construit le lieu géométrique de tous ces pouvoirs rotatoires, en coordonnées rectangulaires, dont les valeurs de e seront les abscisses, on trouvera toujours qu'il se présente graphiquement comme rectiligne; ou, pour le caractériser plus généralement, il s'assimile encore à une branche d'hyperbole équilatère ayant ses asymptotes parallèles aux axes des coordonnées, laquelle dans toute l'étendue des valeurs de e que les expériences embrassent, se confond avec une ligne droite sans qu'il soit physiquement possible de l'en distinguer. Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ de la solution proposée Σ, se trouvera donc compris sur cette droite, à la place que lui assigne la proportion d'eau e qui lui est propre; de sorte que l'on pourra le calculer en nombres, quand l'équation de la

droite sera connue. Or, la nature ainsi que la généralité d'application de la loi physique, étant supposées constatées par des épreuves suffisantes, deux des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r^{(1)}$, $[\alpha]_r^{(3)}$, $[\alpha]_r^{(6)}$, suffisent pour déterminer les coefficients de cette équation, le troisième ne servant qu'à vérifier la justesse de son emploi local. Conséquemment, le pouvoir rotatoire inconnu $[\alpha]_r$ de la solution proposée Σ, s'obtiendra en nombres d'après ces seules données, sans connaître rien que son dosage, ce qui était le problème à résoudre.

§ 12. J'ai appliqué cette méthode de détermination à un grand nombre d'expériences, les unes anciennes, que j'avais faites sans aucun soupçon des lois précédentes; d'autres nouvelles que j'ai entreprises à dessein, pour les compléter. J'ai embrassé ainsi, dans mes épreuves, toute l'étendue des variations que les valeurs du rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ, pouvaient physiquement parcourir, aux températures où j'opérais. Les pouvoirs rotatoires, ainsi calculés, d'après les dosages, se sont accordés avec les observations dans d'étroites limites d'erreur dont je ne pouvais répondre (1). Cet accord est d'autant plus remarquable, que, dans le cours des variations continues du rapport ρ, le pouvoir rotatoire résultant $[\alpha]_r$, est très-inégalement influencé par l'accroissement de la proportion d'eau mise en présence des deux acides; s'en montrant tour à tour, exalté, nullement modifié, puis affaibli, sans que le calcul cesse un moment de se plier à ses caprices. De là on peut, je crois, conclure en toute assurance, que le procédé mathématique qui conduit à des nombres aussi constamment fidèles, exprime

(1) Tous les éléments de cette application, les calculs qu'elle exige, et les résultats qui s'en déduisent, sont exposés en détail, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 430 et suiv. (août 1850). Je ne vais ici que les rapprocher, et en résumer l'ensemble.

la véritable loi sensible des phénomènes entre les termes d'amplitude physiques où l'on peut les réaliser.

§ 13. Mais les bizarreries de ces nombres que le calcul nous découvre, ne sont pas de simples abstractions. Nous y pouvons reconnaître, et suivre dans tous leurs détails, les effets complexes des affinités à petite distance qu'exercent invisiblement les unes sur les autres les particules élémentaires des trois substances, l'acide tartrique, l'acide borique et l'eau, qui se trouvent maintenues en présence à l'état de liberté, dans les milieux liquides que nous considérons. Des expériences directes nous ont appris que chacun de ces deux derniers corps exalte le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en se combinant isolément avec lui. Les mêmes actions devront encore s'exercer dans nos systèmes liquides, et elles tendront à y produire le même genre d'effets. Mais l'interposition de l'eau qui tend à séparer les particules des deux acides, rendra leur combinaison mutuelle moins intime, et optiquement moins active, qu'elle ne le serait sans sa présence ; tandis qu'en même temps, sa propre combinaison avec l'acide tartrique accroît directement son poids rotatoire, qu'elle affaiblit indirectement. De là deux influences contraires, qui interviennent toujours simultanément dans le pouvoir rotatoire résultant qu'on observe ; et leur prédominance alternative amène toutes les variétés de phases que l'expérience accuse, comme nous allons nous en convaincre en les suivant à ce point de vue, telles que le calcul et l'observation nous les décèlent.

§ 14. A cet effet prenons l'équation linéaire :

$$\text{(E)} \qquad [\alpha]_r = a + be,$$

qui exprime généralement la relation des $[\alpha]_r$ et des e, dans nos systèmes ternaires, pour une même valeur donnée du rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ. Les lettres a et b désignent deux coefficients numériques, dont les valeurs varient avec celle de ρ.

Le premier a, toujours positif dans nos expériences, représente le pouvoir rotatoire que le tartrate d'acide borique actuellement considéré exercerait, s'il était observé seul, sans addition d'eau : le second b, successivement positif, nul, ou négatif, détermine l'accroissement ou la diminution be que la proportion d'eau e apporte à ce premier terme a. Interprétée géométriquement, par une construction graphique, où les e soient prises pour abscisses, et les $[\alpha]_r$ pour ordonnées perpendiculaires aux e, l'équation (E) se traduit par une ligne droite dont le coefficient a est l'ordonnée initiale, correspondante à e nul; et le coefficient b représente la tangente de l'angle I que cette droite forme avec l'axe des abscisses e.

La signification physique des coefficients a et b, étant ainsi définie, fera aisément comprendre la marche de leurs valeurs. Supposons d'abord la proportion de l'acide tartrique très-considérable relativement à celle de l'acide borique, auquel cas le rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ sera fort grand. Alors, les particules de l'acide borique adhéreront à celles de l'acide tartrique d'autant plus intimement qu'elles en seront sollicitées par des attractions plus nombreuses, exercées à de moindres distances. L'intervention de l'eau sera donc d'autant moins efficace pour les désunir; et l'affaiblissement qu'elle produira dans le pouvoir rotatoire des groupes ternaires, par son action, que j'appellerai *divellente,* pourra ne pas égaler l'accroissement d'énergie que sa combinaison propre avec l'acide tartrique y apportera. Quand il en sera ainsi, le pouvoir rotatoire résultant $[\alpha]_r$ augmentera avec la proportion d'eau e, le rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ, restant le même. C'est ce qui est arrivé dans l'application que je citerai la première, où l'on avait $\rho = 100$; en sorte que le poids d'acide borique existant dans le système mixte, était seulement $\frac{1}{100}$

de celui de l'acide tartrique. Pour ce cas les observations m'ont donné (1) :

$$a = +5^\circ,05308; \quad b = +9^\circ,14790.$$

Le signe positif de la constante b, montre, qu'à cette phase de composition du tartrate borique, le pouvoir rotatoire résultant $[\alpha]_r$ croît avec la proportion d'eau à laquelle il est associé.

Dans cette première épreuve, on avait employé comme données expérimentales les trois pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r^{(1)}$, $[\alpha]_r^{(3)}$, $[\alpha]_r^{5}$, conclus des systèmes fondamentaux $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$, auxquels on en avait associé deux autres $[\alpha]_r^{(7)}$, $[\alpha]_r^{8}$, fournis par deux expériences qui avaient éte faites en 1835, sans aucun soupçon de la loi rectiligne qui devait les rallier aux précédentes. Cependant la relation linéaire conclue de leur ensemble, les a reproduits tous cinq, dans des limites d'écart, qui, pour aucun d'eux n'ont atteint $\frac{1}{10}$ de degré; ce qui est si fort au-dessous des chances d'erreurs comportées par ce genre d'expériences, que j'étais loin de m'attendre à un pareil accord. En effet, outre les incertitudes inhérentes à l'observation optique, on avait encore à redouter ici les inexactitudes que l'on pouvait commettre sur des dosages dans lesquels l'acide borique entrait en proportions si excessivement petites; à ce point par exemple, que, des deux solutions auxiliaires qui avaient fourni les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r^{(7)}$, $[\alpha]_r^{8}$, la première

(1) *Mémoire*, p. 440, 441, 444. J'indique ici les pages du t. XXIX des *Annales de Chimie et de Physique* où les données employées à cette première épreuve, et les résultats qui s'en dérivent, sont rassemblés, et présentés en tableaux numériques. J'en userai de même pour celles qui vont suivre.

contenait seulement $\frac{4}{1000}$, la seconde $\frac{2\frac{1}{4}}{1000}$ de cet acide, dans l'unité de poids. Néanmoins, si l'une de ces solutions avait été connue seulement par les éléments de son dosage, on aurait pu, d'après la proportion d'eau e qu'elle contenait, évaluer son pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, et par suite assigner la déviation α_r qu'elle doit produire à travers un tube de longueur l, en lui appliquant la formule générale :

$$\alpha_r = [\alpha]_r \, l \varepsilon \delta,$$

ce qui aurait été tout aussi exact que l'observation même.

§ 15. Pour toutes les valeurs très-grandes du rapport $\frac{\varepsilon}{\beta}$ ou ρ, l'action divellente de l'eau paraît être si faible que les variations de son énergie se montrent à peine appréciables. Prenons par exemple $\rho = 1000$, ce qui suppose que la masse de l'acide borique est seulement $\frac{1}{1000}$ de celle de l'acide tartrique mise en sa présence. En appliquant à ce cas les seules données $[\alpha]_r^1$, $[\alpha_r]^3$, $[\alpha]_r^5$, tirées des relations hyperboliques (1), (3), (5), on trouve :

$$a = +\ 2°,69345; \qquad b = +\ 9°,48754.$$

La constante a, exprime la portion de $[\alpha]_r$ qui provient du tartrate borique auquel on associe l'eau en doses variables. Elle est moindre ici que dans notre première épreuve, mais non pas, à beaucoup près, en proportion des masses relatives des deux acides mises en présence; parce que, si le tartrate actuel est moins chargé d'acide borique, cet acide y est peut-être un peu plus intimement combiné. Or c'est sa présence dans cette combinaison qui y détermine le développement du pouvoir rotatoire. Car celui qui est naturellement propre à l'acide tartrique, serait sensiblement nul, aux températures où j'ai opéré.

Quant au coefficient b, il est seulement de $\frac{3}{10}$ de degré plus fort que dans notre première épreuve. Le sens de cette différence, toute petite qu'elle est, semblerait indiquer, qu'en réduisant la proportion de l'acide borique à être si minime, l'action directe de l'eau, sur l'acide tartrique, dans les groupes ternaires, a pu devenir un peu plus efficace pour fortifier le pouvoir rotatoire résultant. Mais comme $\frac{3}{10}$ de degré sont une quantité dont on ne saurait répondre dans les observations optiques, à moins de l'établir par des moyennes, je n'oserais affirmer qu'il en soit ainsi.

§ 16. La faible mutation du coefficient b, pour une différence si considérable dans la valeur du rapport ρ, nous montre que la marche progressive de ce coefficient, pourra se trouver occasionnellement, quelque peu faussée, par les erreurs des observations. C'est ce qui semble être arrivé dans l'épreuve suivante où l'on avait $\rho = 22,91696$, en sorte que le poids de l'acide borique surpassait à peine $\frac{4\frac{1}{3}}{100}$ du poids de l'acide tartrique auquel il était associé.

Cette valeur de ρ m'était fournie par une des expériences que j'avais faites en 1835, dans des circonstances peu favorables, laquelle m'avait donné $[\alpha]_r = +19°,0603$. Mais pour rendre cette étude complétement sincère, je n'ai pas voulu la supprimer. Comme elle était seule de son dosage, je lui ai associé les trois pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r^{(1)}$, $[\alpha]_r^{(3)}$, $[\alpha]_r^{(5)}$, conclus des rotations hyperboliques (1), (3), (5); et l'ensemble de ces quatre assujetti à la relation linéaire, m'a donné (1) :

$$a = +11°,63454; \qquad b = +9°,186568.$$

(1) *Mémoire*, p. 445, 446.

La constante a est notablement plus grande que dans notre première épreuve, comme cela devait être, puisque l'acide borique se trouve en proportion plus forte relativement à l'acide tartrique; et il est tout simple, qu'ici encore, cet accroissement n'ait pas lieu en raison des masses, la combinaison actuelle devant être relativement moins intime. Le coefficient b au contraire surpasse celui de la première de $0°,04$, tandis qu'on aurait pu s'attendre à le trouver comparativement plus faible. Toutefois, les quatre pouvoirs ici combinés, oscillent autour de la relation linéaire dans les limites d'écart, qui n'atteignait pas $0° 18'$, et c'est là une quantité dont on ne peut répondre dans une expérience isolée. La seule conséquence qui semble résulter de ces premières épreuves, c'est que, pour des proportions d'acide borique aussi faibles relativement à l'acide tartrique, l'influence de l'eau sur le pouvoir rotatoire se montre à peu près constante, et tend à l'exalter davantage à mesure qu'elle devient plus abondante, dans toute l'étendue des phases où nous pouvons suivre son action.

§ 17. Mais la variabilité de cette influence, commence à se manifester sans équivoque, dans l'épreuve suivante où l'on avait $\rho = 15,03881$, en sorte que la masse de l'acide borique s'élevait à près de $\frac{7}{100}$ de celle de l'acide tartrique auquel on l'avait associée (1). Cette expérience a été faite avec le plus grand soin. Aux trois pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r^{(1)}$, $[\alpha]_r^{(3)}$, $[\alpha]_r^{(5)}$, conclus des relations hyperboliques (1), (3), (5), on en avait adjoint trois autres établis pour des proportions d'eau intermédiaires, que l'on avait obtenus par des expériences directes effectuées à dessein en 1850, afin de constater irrécusablement pour ces six, la réalité ainsi que la justesse de la relation linéaire qui les embrassait. Déjà, au seul aspect

---

(1) *Mémoire*, p. 448, 449.

de ces données on pouvait bien prévoir que l'intervention de l'eau n'exercerait sur l'accroissement du pouvoir rotatoire qu'une influence bien faible. Car, pour des proportions d'eau, variant de 0,493 à 0,824, les pouvoirs rotatoires observés s'élevaient seulement de $+21^\circ 78$ à $+22^\circ 90$. Aussi l'ensemble a-t-il fourni les valeurs suivantes

$$a = +19^\circ,92381, \quad b = +3^\circ,37981.$$

Et les résultats, calculés par cette relation linéaire, ont oscillé autour des six données empruntées à l'expérience, dans des amplitudes d'écart dont l'observation ne pouvait répondre.

Ici, la constante a continue de croître, avec la masse relative d'acide borique introduite en présence du tartrique. Mais l'affaiblissement considérable du coefficient b, nous montre que l'action divellente de l'eau, en rendant l'union des deux acides moins intime, affaiblit le pouvoir rotatoire de leur combinaison, un peu moins que son action propre sur l'acide tartrique ne l'exalte, ce qui laisse encore cette dernière sensiblement prédominante.

§ 18. L'inverse a lieu dans l'épreuve suivante où l'on avait $\rho = 10,2082$; en sorte que la masse de l'acide borique, s'élevait presque à $\frac{1}{10}$ de celle de l'acide tartrique (1). En opérant sur les données fournies par les relations hyperboliques, $\Sigma^{(1)}$, $\Sigma^{(3)}$, $\Sigma^{(5)}$, et par des expériences directes, comme dans les épreuves précédentes, les éléments de la relation linéaire se sont trouvés être :

$$a = +28^\circ,1194, \quad b = -1^\circ,57779.$$

Ici, le pouvoir rotatoire propre du tartrate borique, exprimé par la constante a, continue de croître, mais l'ac-

(1) *Mémoire*, p. 450, 451.

tion divellente de l'eau l'affaiblit, plus que sa combinaison avec l'acide tartrique ne l'augmente, ce qui rend le coefficient b négatif. Le point où ces deux influences s'équilibrent peut être approximativement fixé au cas où $\rho = 10$. Dans ce passage, le pouvoir rotatoire résultant $[\alpha]_r$, reste le même, à tous les degrés de dilution, que mes expériences ont embrassés.

Une fois que l'action divellente de l'eau est devenue prédominante, elle se soutient telle, et de plus en plus forte, à mesure que la masse d'acide borique devient plus grande relativement à celle du tartrique. C'est ce que démontrent les tableaux suivants, où l'on voit le résumé des expériences qui constatent ce fait.

ρ.	a.	b.	PAGES du Mémoire où les expériences sont rapportées
10,20820	+ 28°,11940	— 1°,57769	450—451
3,042887	+ 71,00960	—37,39573	453—457
2,476026	+ 79,99547	—46,55372	458—460
2,034911	+ 88,5661	—55,2123	460—462
1,99772	+ 89,3540	—56,06999	462—464

Cette analyse optique des systèmes liquides composés d'acide tartrique, d'acide borique, et d'eau, nous montre donc qu'aucun de ces trois corps n'y est indifférent aux deux autres. Elle nous apprend que, sous les influences réunies des affinités qui s'y combattent, chaque système pareil se constitue en groupes moléculaires invisibles, lesquels deviennent perceptibles à notre esprit par les actions qu'ils exercent sur la lumière polarisée, avec autant de certitude et d'évidence que s'ils l'étaient à nos sens.

§ 19. Les milieux liquides dans lesquels l'acide tartrique est mis en présence de la potasse, de la soude, de l'am-

moniaque, par l'intermédiaire de l'eau, présentent des phénomènes de combinaisons ternaires, tout à fait analogues à ceux que je viens d'exposer, et plus remarquables encore par l'énergie des affinités qui concourent à les produire. J'ai publié dans le t. XVI des *Mémoires de l'Académie* un grand nombre d'expériences, où ces jeux invisibles de mécanique moléculaire sont rendus manifestes par les modifications qu'ils impriment à la lumière polarisée. Mais n'ayant pas alors la clef de ces effets complexes, je n'ai pu qu'en montrer l'existence et les traits principaux, sans avoir su préparer la discussion méthodique de leurs détails par des expériences convenablement ordonnées. Je puis aujourd'hui, et je désire, indiquer ce complément nécessaire, aux observateurs qui voudraient exploiter cette mine nouvelle, et à peine explorée, d'études chimiques. Je voudrais également signaler à leur attention, les épreuves délicates par lesquelles on peut constater le mode particulier suivant lequel les plans de polarisation des rayons lumineux sont dispersés par chaque substance active, quand on l'observe isolée, ou dans les combinaisons où on l'engage; phénomène, qui, dans sa diversité infinie, offre des caractères distinctifs tout aussi certains, que l'existence, le sens, et l'intensité absolue du pouvoir rotatoire. Ces deux éléments de progrès ultérieurs, feront l'objet d'une troisième et dernière section, qui complétera les indications générales que j'ai voulu donner sur l'emploi du nouveau réactif que nous fournit la lumière polarisée. Et je la terminerai, en signalant les pas, déjà nombreux, qu'il a fait faire, dans le champ de l'inconnu, aux chimistes de notre temps qui ont consenti à s'en servir.

SECTION III.

§ 1. Comme l'interprétation des expériences que je vais rapporter exigera l'emploi des équivalents chimiques, je dois énoncer d'abord les valeurs que j'attribuerai à ceux dont nous aurons à faire usage. En voici la liste :

Oxygène	$O = 100$
Hydrogène......	$H = 12,5$
Carbone	$C = 75$
Potasse.........	$KO = 590$
Soude..........	$NaO = 387,5$
Ammoniaque....	$AzH^3 = 212,5$

Pour définir *numériquement* les équivalents des tartrates de ces trois bases qui entreront dans nos expériences, j'emploierai le mode de composition que leur ont reconnue MM. Dumas et Piria, dans un travail inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. V, p. 353 (1842). Nous aurons ainsi en nombres :

Tartrate neutre de potasse.....	$2KO.C^8H^4O^{10}.HO = 2942,5$
Tartratre neutre de soude.....	$2NaO.C^8H^4O^{10}.4HO = 2875$
Tartrate neutre d'ammoniaque.	$2(AzH^3.HO)C^8H^4O^{10} = 2300$

Or 1 équivalent d'acide tartrique *cristallisé*

$$A = C^8H^4O^{10}.2HO = 1875,$$

conséquemment l'acide A entre dans les trois tartrates sous les états divers,

$$A - HO = A - 1 \text{ atome d'eau,}$$
$$A + 2HO = A + 2 \text{ atomes d'eau,}$$
$$A \qquad = A.$$

L'expérience apprend que les trois groupes moléculaires constitués comme ces formules l'expriment, possèdent in-

dividuellement le pouvoir rotatoire moléculaire; de sorte que, dans les milieux liquides où l'acide cristallisé A aura été intégralement engagé, on doit concevoir qu'une certaine proportion d'eau peut lui être enlevée ou ajoutée, sans que le pouvoir rotatoire soit anéanti.

§ 2. En soumettant l'acide cristallisé à l'action de la chaleur convenablement ménagée, on peut l'obtenir successivement, liquide et diaphane, sans perte d'eau, avec perte de 1 atome d'eau, et même de $1\frac{1}{2}$ atome d'eau. Laurent a réalisé plusieurs fois sous mes yeux ces diverses modifications, avec une justesse de manipulation admirable. Ces trois produits étant étudiés immédiatement aux températures qui ont amené la liquéfaction, manifestent un pouvoir rotatoire très-énergique dirigé vers la droite; lequel s'affaiblit à mesure qu'ils se refroidissent, et ils le conservent quand ils sont solidifiés à l'état amorphe. Alors ils se laissent encore dissoudre par l'eau, même aux températures ordinaires (1).

§ 3. Ceci reconnu, prenez quatre masses égales A, A_1, A_2, A_3, la première d'acide tartrique cristallisé, les trois autres du même acide redevenu solide après avoir été préalablement fondu, sans perte d'eau, ou avec une perte d'eau pouvant s'élever jusqu'à $1\frac{1}{2}$ atome. Puis, dissolvez séparément ces quatre masses dans un même poids d'eau E. Les quatre solutions que je désignerai par les symboles S, S_1, S_2, S_3, étant étudiées optiquement à une température commune, avec toute la précision que l'observation peut atteindre, se montrent exactement semblables dans leurs densités, tant absolues que relatives à leur dosage. Elles le sont aussi, pour le sens, l'énergie, et les lois de dispersion de leurs pouvoirs rotatoires. Elles manifestent ces carac-

---

(1) Tous les détails des expériences que je vais sommairement rappeler, sont rassemblés dans le Mémoire ayant pour titre : Sur la manifestation du pouvoir rotatoire moléculaire dans les corps solides. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 351 et suiv. (mars 1850).

tères d'égalité dès les premiers instants qu'on peut les observer après la liquéfaction, et elles m'ont paru y persister indéfiniment. J'ai vainement réitéré les épreuves pour tâcher d'y découvrir quelques différences. Peut-être en aurais-je aperçu des traces, si j'avais formé les quatre solutions avec les moindres proportions d'eau qu'elles pussent admettre. Mais je ne connaissais pas alors l'importance que pouvait avoir cette condition.

Dans les idées que l'on se fait habituellement des réactions chimiques, ces phénomènes s'expliqueraient en disant : lorsque les masses d'acide fondu sont redissoutes dans l'eau, elles lui reprennent immédiatement les portions de cette substance que la fusion leur avait enlevées ; et, ainsi complétées, il est tout simple qu'elles se comportent comme ferait l'acide cristallisé naturel. Mais cette interprétation, toute plausible qu'elle peut paraître, supposerait une restitution entière et générale de puissance chimique qui n'existe point.

Pour le prouver, introduisez séparément dans les quatre solutions un même poids d'acide borique solide et cristallisé B, tel qu'il puisse complétement s'y dissoudre sous l'influence de la masse d'acide tartrique cristallisé A contenue dans la solution S. Un premier caractère de dissemblance très-remarquable se manifeste aussitôt entre les quatre systèmes. La liquéfaction de la masse B est la plus prompte à s'opérer dans la solution S, et elle est progressivement plus lente dans les autres, selon que l'acide qu'elles contiennent, a perdu relativement plus d'eau dans la fusion. Or la différence n'est pas petite. Car, dans une des expériences que j'ai faites, la température ambiante étant de 22 degrés centigrades, la durée de la liquéfaction a été pour S, 4 heures ; pour S_1, 7 heures ; pour S_2, 20^h30^m. Dans une autre, faite à la température de 10 degrés, les durées analogues ont été respectivement 22 heures, 33 heures, 87 heures.

Ceci montre déjà que nos quatre masses d'acide tartrique, qui semblaient exercer des actions égales sur l'eau dans laquelle on les dissout, en exercent actuellement de très-inégales sur l'acide borique. Cette inégalité se soutient dans les épreuves optiques et s'y manifeste par des caractères plus remarquables encore et plus imprévus. Pour les constater, préparez des tubes d'observation d'égales longueurs, atteignant, même dépassant $\frac{1}{2}$ mètre, et pourvus de bouchons mobiles, au moyen desquels on puisse donner aux colonnes intérieures une rigoureuse égalité. Puis, aussitôt qu'une des solutions tartriques S, S_1, S_2, S_3 aura complétement dissous la masse d'acide borique solide qu'on y avait introduite, emplissez-en un des tubes et portez-le sur l'appareil de polarisation. Toutes y montreront encore un pouvoir rotatoire dirigé vers la droite et beaucoup plus énergique qu'il ne l'était avant l'addition de l'acide borique. Mais cet accroissement sera d'autant moindre que l'acide tartrique, principe de leur pouvoir rotatoire, y entrera plus profondément modifié. Par exemple, dans une expérience où la masse de l'acide borique était seulement $\frac{1}{10}$ de celle de l'acide tartrique, modifié ou non modifié, les déviations initiales de la teinte de passage observées à une température commune, ont été pour S, $49°,6$, pour S_1, $43°,6$, pour S_3, $39°,6$; puis, quand la dose d'acide borique a été doublée et portée à $\frac{2}{10}$, ces nombres sont devenus respectivement $70°,1$, $60°,6$, $53°,6$, offrant ainsi jusqu'à $16°,6$ de différence entre les déviations opérées par des solutions d'égal dosage, selon que l'acide tartrique qui communiquait à leurs éléments le pouvoir rotatoire, y entrait cristallisé, ou privé de 1 ou $1\frac{1}{2}$ atome d'eau.

Ce sont là les déviations que j'ai appelées *initiales*, comme étant celles que chaque solution imprime aux plans de polarisation de la lumière, immédiatement après que la

masse d'acide borique qu'on y avait introduite s'est complétement liquéfiée. Mais, à partir de cet instant, il s'opère entre elles d'autres dissemblances. La solution S où l'acide tartrique a été employé cristallisé, atteint tout de suite son maximum d'action relatif à la température ambiante. La loi de dispersion propre à cet acide y a complétement disparu; elle est remplacée par la loi générale. Dans les autres, au contraire, où l'acide tartrique a été employé après avoir été fondu et redevenu solide, soit sans perte d'eau, soit avec perte d'eau, la déviation initiale s'accroît progressivement, la température demeurant constante; et, après un temps d'autant plus long que la modification subie par l'acide a été plus profonde, temps que j'ai vu se prolonger jusqu'à six semaines et même davantage, toutes rejoignent le maximum de la solution S. Alors, mais seulement alors, la loi de dispersion propre à l'acide tartrique cristallisé y a de même complétement disparu. Jusque-là il en restait encore des traces sensibles.

En appliquant ici les idées que l'on se fait généralement des combinaisons définies, on pourrait croire que l'acide tartrique plus ou moins modifié par la fusion, a d'abord une capacité de saturation moindre que le cristallisé pour l'acide borique qu'on lui présente; en vertu de quoi, dans cet état transitoire qui précède son complet rétablissement, il se combinerait seulement avec une portion correspondante de cet acide en laissant le reste inerte. Mais ce partage supposé n'a pas lieu. Si, à une phase quelconque de la mutation qui s'opère, on introduit dans les solutions une dose additionnelle d'acide borique, la déviation en est immédiatement accrue, ce qui prouve que ce surplus même est aussitôt impressionné, et qu'ainsi rien de ce qui préexistait ne pouvait être supposé inerte. La conséquence nécessaire de cette expérience est donc que l'acide tartrique fondu agit dès le premier moment sur la totalité de l'acide borique qu'on lui présente, comme fait le cristallisé, seulement

avec une moindre énergie absolue, laquelle s'accroissant ensuite avec le temps, rend la combinaison de plus en plus intime, et rend ainsi les déviations de plus en plus grandes, jusqu'à la limite finale qui correspond à la restitution complète. Ce même phénomène de l'affinité de deux substances l'une pour l'autre, devenant plus énergique par un contact prolongé, devient sensible aux épreuves optiques dans beaucoup d'autres cas. On l'observe par exemple quand l'essence de térébenthine est mise en dilution dans l'huile d'olive blanchie par une longue exposition à la lumière. Il est d'ailleurs très-conforme à l'idée que nous devons nous former des attractions exercées à petite distance, car on le voit même se reproduire dans le frottement des corps solides les uns sur les autres.

§ 4. C'est aussi une loi générale de ce genre d'attractions que toutes les particules matérielles d'un milieu liquide réagissent simultanément les unes sur les autres, comme les deux acides des expériences précédentes, non-seulement quand elles y sont dans l'état de liberté, mais même quand elles sont déjà engagées entre elles dans des combinaisons qui peuvent s'y maintenir liquides. En voici une preuve manifeste. Je possédais de très-beaux cristaux de tartrate sodique neutre. J'en ai formé, à froid, une solution aqueuse parfaitement incolore dont j'ai observé le pouvoir rotatoire à travers un tube qui avait 523 millimètres de longueur. Elle exerçait un pouvoir rotatoire où la loi de dispersion propre à l'acide tartrique avait complétement disparu. J'en ai pris une autre portion, dans laquelle j'ai fait dissoudre à froid des cristaux de borax ordinaire, c'est-à-dire de borate sodique neutre à 10 atomes d'eau dont j'ai ménagé la dose totale de manière à ne pas atteindre la limite qui aurait amené la précipitation. La solution résultante, également incolore, a été observée comparativement à l'autre dans un tube de même longueur. Le mode de dispersion n'avait pas changé. Mais l'énergie du pouvoir rota-

toire s'était considérablement accrue. La déviation de la teinte de passage s'était élevée de 42° vers la droite, à 51°,5, dans le même sens. Ainsi, pour exprimer ce fait, par une image qui le rendra sensible, les particules de l'acide tartrique et celles de l'acide borique ont ressenti, et communiqué à tout le milieu ambiant, l'effet résultant de leur influence mutuelle, à travers les masses d'eau et de soude qui les enveloppaient.

§ 5. Pour procéder logiquement à l'exploration optique des systèmes ternaires, formés par l'acide tartrique, les alcalis inorganiques, et l'eau, il aurait fallu étudier d'abord ces tartrates eux-mêmes, désagrégés par la chaleur, puis solidifiés par le refroidissement à l'état amorphe, comme j'ai pu le faire pour les tartrates d'acide borique avec l'assistance de mon ami Laurent. Car, ainsi qu'on l'a vu dans la section précédente, c'est là le point de départ auquel il faut pouvoir rattacher leurs combinaisons ultérieures avec l'eau, pour discerner les lois physiques des réactions qui s'y exercent. Mais, quand on s'avance dans un pays inconnu, il est bien rare qu'on y suive de prime abord, la voie la plus sûre et la plus directe. Ce préliminaire m'a manqué; et quand j'ai voulu depuis y suppléer, par l'assistance de quelques amis, il s'est présenté des difficultés de manipulation que nous n'avons pas été en mesure de vaincre. C'est pourquoi, bien que j'aie consigné dans les *Mémoires de l'Académie,* t. XVI (1), un grand nombre d'expériences sur les tartrates alcalins inorganiques, observés en solution aqueuse, je les présente seulement aujourd'hui aux observateurs, comme un cadre qu'ils pourront utilement remplir, mieux que je n'ai su le faire; et je rappellerai seulement *ici* les phénomènes généraux les plus curieux que j'ai pu y saisir, parmi lesquels il en est, qui, dans l'état

---

(1) *Sur plusieurs points fondamentaux de Mécanique chimique,* p. 229 et suiv. (1837).

actuel de nos connaissances chimiques, paraîtront, je pense, fort inattendus.

§ 6. Ce genre d'expérience offre une difficulté particulière. Dans la section précédente, quand nous voulions combiner l'acide borique avec les tartrates d'eau, nous introduisions cet acide par doses graduées, d'abord très-petites, ce qui nous permettait de constater, et de suivre, l'action successive de l'eau pour exalter d'abord le pouvoir rotatoire, puis pour l'affaiblir. Mais cette prémière phase d'action n'est plus saisissable quand on opère avec les alcalis fixes; parce que, tant qu'ils sont en dose moindre qu'il ne faut pour neutraliser l'acide tartrique, il se forme des bitartrates précipitables, qui interrompent la continuité des phénomènes; de sorte qu'on ne peut commencer à observer l'influence de l'eau sur le pouvoir rotatoire, qu'après qu'elle est devenue soustractive, ainsi que l'expérience le fait constater.

§ 7. Pour m'en assurer, j'ai d'abord pris des cristaux de tartrate potassique neutre parfaitement purs, que j'ai dissous à froid, dans la moindre quantité d'eau possible, à la température où j'opérais. La solution, parfaitement limpide, exerçait le pouvoir rotatoire à droite, suivant la loi générale. Le mode d'action optique propre à l'acide tartrique avait complétement disparu. A partir de ce terme, toute addition ultérieure d'eau affaiblissait le pouvoir rotatoire résultant. Cet effet pouvait s'attribuer avec vraisemblance, à la grande affinité de l'eau pour la potasse, qui sollicitait celle-ci à se détacher de la combinaison avec l'acide où elle était engagée. Mais, ce qui m'a fort surpris, l'addition de la potasse affaiblissait aussi la déviation, et beaucoup plus que ne faisait l'eau à dose égale; à ce point que l'on pouvait ainsi diminuer le pouvoir rotatoire résultant jusqu'à le rendre nul, puis le faire passer à gauche, et le faire revenir à droite en restituant une nouvelle quantité d'eau. Ces effets de la potasse surajoutée, pourraient spécu-

lativement se concevoir, en admettant que le groupe moléculaire formé par l'acide tartrique avec la potasse et l'eau, atteint un maximum d'action vers la droite, quand la combinaison est à l'état neutre, après quoi il se forme des tartrates liquides, de plus en plus basiques, dont le pouvoir rotatoire s'affaiblit progressivement, puis passe vers la gauche, et se maintient tel avec une énergie progressivement croissante à mesure que l'excès de la potasse y devient plus abondant. Mais la formation des bitartrates précipitables m'ayant empêché de suivre le progrès de cette action à partir de son origine, je me borne à présenter l'interprétation précédente comme une vraisemblance qui mériterait d'être examinée.

Les mêmes phénomènes se sont reproduits dans toutes leurs phases quand j'ai introduit directement l'acide tartrique cristallisé dans des solutions aqueuses de potasse dosées, où la proportion de cet alcali était toujours supérieure à celles qui produit les bitartrates précipitables. Seulement, la succession des pouvoirs rotatoires a suivi un ordre inverse. Cette identité de résultats n'a pas de quoi surprendre quand on sait que, dans un milieu liquide, les affinités mutuelles des substances mises en présence, s'exercent avec une égale liberté, soit qu'avant d'être dissoutes elles aient été engagées ou non engagées dans des combinaisons solubles. Mais ce fait m'était alors inconnu.

J'ai effectué des études pareilles sur les tartrates de soude et d'ammoniaque mis en solution dans l'eau, soit pure, soit chargée de ces alcalis, au delà du terme de la neutralité. L'issue en a été toute semblable. C'est-à-dire, qu'à partir du degré de solution où j'ai pu obtenir ces tartrates dissous, toute addition ultérieure d'eau ou d'alcali affaiblissait leur pouvoir rotatoire, et l'alcali beaucoup plus que l'eau, à dose égale. Ces mutations étaient tout aussi amples pour le tartrate sodique, qu'elles l'avaient été pour le tartrate potassique. On pouvait également faire passer ainsi la déviation

de la droite vers la gauche, puis la faire revenir à droite par addition d'eau. Le tartrate d'ammoniaque se montrait moins énergiquement impressionnable par l'addition de l'eau pure et de son alcali propre, quoiqu'il le fût très-sensiblement encore dans ce même sens. Mais il n'a pas été possible d'amener son action déviante jusqu'à l'inversion.

Pour effectuer avec continuité ces études, sans être interrompu par l'intervention des tartrates précipitables, il faudrait pouvoir opérer à des températures qui prévinssent leur précipitation. J'avais fait construire dans cette intention un tube de 500 millimètres enveloppé d'un manchon métallique dans lequel on pouvait entretenir un courant d'eau chaude. Un thermomètre, dont le réservoir s'étendait sur toute la longueur de ce tube, faisait connaître à chaque instant la température moyenne du liquide intérieur, que des agitateurs mus du dehors, mettaient à volonté en mouvement. Cet appareil aurait fourni une extension nécessaire de toutes les expériences faites aux températures ordinaires. Mais je l'eus trop tard pour en profiter moi-même, et je l'ai donné à M. Pasteur, dans l'espérance qu'il pourra lui servir.

§ 8. Je viens de parcourir sommairement la série des faits généraux de mécanique moléculaire que j'ai eu l'occasion de constater, ou qui m'ont paru de nature à être éclaircis par les procédés optiques, les seuls qui puissent les rendre perceptibles à nos sens. Je ne rappellerai pas les propriétés particulières qui ont été observées ainsi, par moi ou par d'autres, dans les divers produits de l'organisation animale ou végétale. Elles sont sans nombre. Mais je signalerai à l'attention des expérimentateurs une classe de phénomènes qui ont été jusqu'à présent peu étudiés, et qui cependant, pour la théorie et les usages pratiques, sont tout aussi importants à observer que peut l'être l'existence même du pouvoir rotatoire, dont ils constituent un élément caractéristique. Je veux parler du mode particulier de dispersion

que chaque substance, ou chaque combinaison optiquement active, imprime aux plans de polarisation des rayons lumineux de diverses réfrangibilités.

Dans les premières expériences que l'on fit sur les pouvoirs rotatoires moléculaires, et longtemps après encore, toutes les substances actives, qui s'offrirent aux observateurs parurent exercer des modes de dispersion si approximativement semblables à celui des plaques de quartz perpendiculaires à l'axe, que, pour les applications qu'on avait à faire, on n'eut aucun besoin de chercher en quoi ils différaient; et ce fut une circonstance très-heureuse, parce qu'elle permit d'appliquer aux nouveaux phénomènes, sans une sensible erreur, toutes les lois des rotations du quartz, qui avaient été déjà minutieusement constatées. Mais lorsque l'on eut reconnu que l'acide tartrique, mis en solution dans des liquides inactifs, l'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois, disperse les plans de polarisation dans un tout autre ordre, qui varie progressivement avec le dosage, et qui disparaît soudainement pour revenir à la loi commune dans les combinaisons plus intimes où cet acide peut être engagé, on dut comprendre que c'était là une particularité essentielle des phénomènes rotatoires, qu'il fallait déterminer expérimentalement pour chaque substance, comme caractère spécifique de son action. J'ai exposé dans les *Annales de Chimie* de 1852, t. XXXVI, p. 275 et suivantes, des moyens très-simples et très-précis de résoudre ce problème, par des épreuves de compensation analogues à celles qu'on emploie pour étudier la dispersion prismatique; et, en les appliquant à une multitude de substances actives, dont le mode de dispersion avait paru d'abord presque identique à celui du quartz, j'ai mis en évidence et rendu mesurables les différences qui les en écartent; de manière à pouvoir reconstruire pour chacune son mode propre de dispersion. Dans un autre Mémoire inséré au même volume, p. 405 et suivantes, j'ai complété ces résultats par des expériences, dans lesquelles ces modes

de dispersion divers ont été employés, pour composer, avec des substances à pouvoirs rotatoires de sens contraires, des systèmes liquides sensiblement inactifs sur la lumière polarisée, de même que l'on forme des objectifs sensiblement achromatiques, en combinant ensemble des verres ayant des pouvoirs dispersifs différents. Je souhaite que désormais les expérimentateurs ne négligent pas de joindre, aux mesures des déviations absolues d'un des rayons simples, ces observations qui montrent dans quel ordre tous les autres sont distribués autour de lui. Car c'est là un caractère spécifique des substances qu'ils étudient, tout aussi essentiel que l'existence même de l'action rotatoire, et l'acide tartrique en offre un frappant exemple.

Je leur adresserai enfin une dernière recommandation ; je dirais volontiers une dernière prière. C'est de n'employer à ces études que des appareils de précision, pourvus d'un assortiment de tubes en verre et en métal de longueurs variées, et de ne les appliquer à des recherches nouvelles qu'après s'être assurés qu'ils reproduisent fidèlement les déterminations expérimentales qui ont été déjà indubitablement constatées ; comme les astronomes éprouvent la puissance de leurs télescopes, en les essayant sur des groupes stellaires, dont la composition double ou multiple a été déjà constatée par des instruments dont la force est avérée. Je suis loin de croire que l'on ne puisse exécuter des appareils préférables à ceux dont j'ai fait constamment usage et qui ont suffi à toutes mes recherches. Mais il ne faudra les déclarer tels, qu'après avoir soigneusement constaté leur aptitude à donner des résultats aussi exacts. Car l'expérience m'a trop souvent appris, à mes dépens, que des modifications qui m'avaient semblé spéculativement devoir être très-fructueuses, se sont trouvées, dans l'application, avoir des inconvénients qui auraient rendu leur emploi fautif. Quant aux petits appareils portatifs, confectionnés d'abord en Allemagne, et répandus aujourd'hui en France sous le

nom de *polarimètres* et de *saccharimètres*, appareils munis d'un tube unique de peu de longueur, qui doit servir à toutes les expériences, et dans lesquels le polariseur ainsi que l'analyseur sont des prismes de Nichol, ils peuvent, à mon avis, donner des indications suffisantes pour satisfaire la curiosité des amateurs, et pour guider les opérations de l'industrie manufacturière; mais leur application à des recherches scientifiques serait, je crois, très-regrettable; car, par le manque de précision, inhérent à leur construction même, ils ne feraient qu'encombrer cette science naissante d'aperçus imparfaits ou faux, qui la reculeraient au lieu de l'avancer; ce dont malheureusement il n'y a déjà que trop d'exemples.

NOTE ADDITIONNELLE.

L'appareil qui m'a constamment servi pour étudier les effets du pouvoir rotatoire moléculaire, est aujourd'hui décrit et figuré dans plusieurs ouvrages très-répandus, parmi lesquels il suffira de mentionner le *Cours élémentaire de Chimie* de M. Regnault, t. IV, et le *Traité de Physique* de M. Pouillet, t. II. J'ai donné, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 413 et suiv., tous les renseignements, dont les artistes pouvaient avoir besoin pour le bien construire, et les physiciens pour en faire un usage exact. Mais je crois devoir encore insister ici sur le choix du polariseur et de l'analyseur que j'y ai adaptés; leur appropriation spéciale aux recherches de précision, n'ayant pas été, peut-être, assez généralement comprise.

De tous les moyens que l'on peut employer, pour obtenir un faisceau de lumière blanche, sensiblement polarisé en un sens unique, je n'en ai trouvé aucun qui fût pratiquement préférable, à la réflexion de la lumière des nuages par un verre noir poli, spécialement par une plaque d'obsidienne. Le prisme de Nichol, que l'on a voulu quelquefois lui substituer, produit une polarisation beaucoup moins complète, toujours mêlée de lumière diffuse, qui reste sensible dans toutes les positions de l'analyseur quand l'observation est faite dans une chambre obscure; tandis que, dans les mêmes circonstances, une des deux images réfléchies par le verre noir, ou par l'obsidienne, s'éteint complétement *pour l'œil* le mieux exercé. Des motifs pareils m'ont fait employer, comme analyseur, un prisme *mince* de spath d'Islande, taillé dans un sens tel qu'il dédouble la lumière naturelle en deux images d'intensités très-approximativement égales, dont l'une, l'extraordinaire, est achromatisée par l'opposition d'un petit prisme de crown très-pur. Si, à ce dispositif, on ajoute que l'appareil et l'observateur soient enfermés dans une chambre obscure, où le faisceau polarisé, réfléchi par le verre noir à travers

des diaphragmes étroits, soit seul admis, en sorte que la rétine puisse le recevoir avec toute la sensibilité de perception dont elle est susceptible, on retrouvera tous les résultats que j'ai obtenus, pourvu qu'on y apporte les mêmes soins.

ÉPILOGUE.

Quand une propriété de la matière, jusqu'alors ignorée, vient s'ajouter à la somme de nos connaissances, le premier usage qu'il en faut faire, c'est de l'introduire dans les investigations antérieures, pour voir en quoi elle peut les compléter, les étendre, ou les éclairer d'un nouveau jour. Et les premiers expérimentateurs qui s'empressent d'entrer dans ces voies non encore explorées, trouvent naturellement à y recueillir d'amples moissons de faits, dont l'existence n'était pas même imaginable. L'action sensible, et mesurable, que les particules constituantes d'un grand nombre de corps, exercent individuellement sur la lumière polarisée, apporte ainsi aujourd'hui un auxiliaire imprévu à la chimie, principalement à la chimie organique. Jusque-là, les qualités distinctives des corps que cette science concluait de ses analyses, étaient des effets de masse, simultanément opérés par les agglomérations en nombre infini, des particules matérielles qui les composent. Aujourd'hui, dans une multitude de cas, nous pouvons adjoindre à ces résultats d'ensemble, des facultés actives individuellement propres à ces particules mêmes, facultés qu'elles portent avec elles dans les combinaisons où on les engage, qu'elles transmettent alors, par une sorte d'aimantation aux particules des autres corps qui n'en sont pas naturellement douées, quand elles se trouvent amenées dans leur sphère d'activité sensible, et qui restent inhérentes à leur contexture, tant qu'elles ne sont pas chimiquement décomposées. Il suffisait donc d'appliquer ce nouveau réactif à toutes les substances sur lesquelles il avait prise, pour être assuré d'y découvrir des

propriétés spécifiques dont jusqu'alors on n'avait eu aucune idée.

On s'en servit d'abord, pour constater immédiatement des différences essentielles de constitution moléculaire entre les substances d'origine organique, végétale ou animale, appartenant aux mêmes groupes naturels : telles que, matières amylacées, albumineuses, sucres, gommes, camphres, essences volatiles, etc. Mais ce n'étaient là que des observations isolées, pouvant montrer l'utilité du procédé comme caractère spécifique d'identité ou de dissemblance, et non pas comme moyen d'exploration et de contrôle propre à servir de guide dans un travail suivi.

A la suite de ces simples aperçus, en 1833, l'assistance d'un chimiste exercé, M. Persoz, permit de faire un premier pas dans cette voie d'applications plus élevées. Avec son concours, on entreprit d'employer le nouvel indice optique pour étudier les modifications que la fécule et la gomme arabique éprouvent sous l'influence des acides étendus. Depuis la découverte faite par Kirchoff en 1811, que la fécule se transforme ainsi en sucre fermentescible, ce phénomène avait été pour les chimistes l'objet de recherches nombreuses, sans qu'ils pussent s'accorder à en définir avec certitude les phases intermédiaires, faute de posséder un caractère précis qui les leur signalât à mesure qu'elles s'accomplissaient. La diversité des impressions subies par la lumière polarisée fit apercevoir, et discerner visiblement toutes ces phases (1). On reconnut ainsi, qu'à un premier terme fixe de l'opération, la fécule se désagrégeait mécaniquement, en une matière neutre, non fermentescible, soluble dans l'eau, précipitable par l'alcool, ayant un pouvoir rotatoire dirigé vers la droite de l'observateur, à

---

(1) Mémoire sur les modifications que la fécule et la gomme (arabique) subissent sous l'influence des acides, par MM. Biot et Persoz. *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XIII, p. 437-493.

l'inverse des gommes avec lesquelles on l'avait confondue, et exerçant ce pouvoir avec une énergie si grande comparativement à toutes les substances observées jusqu'alors, qu'on crut devoir la signaler par le nom de *dextrine* qui lui est resté. Cette première phase de désagrégation étant opérée, si l'on élevait progressivement la température de quelques degrés, la substance se transformait brusquement en un produit sucré, ayant un pouvoir rotatoire de même sens, mais considérablement moindre; après quoi, l'ébullition indéfiniment prolongée, à volume constant, engendrait un autre sucre final, ayant un pouvoir rotatoire encore bien bien moindre, qui était celui de Kirchoff et des fabriques. Ce fut là le premier exemple d'une étude chimique, dirigée, et conduite à bonne fin, par les indications tirées de la lumière polarisée.

Mais il n'était pas à espérer que cet exemple suffirait pour accréditer parmi les chimistes de profession un procédé si étranger à leurs habitudes. C'est pourquoi, tout en s'attachant à le perfectionner, et à montrer théoriquement son usage pour pénétrer dans le mécanisme de la chimie moléculaire, on chercha et on saisit l'occasion d'en faire sentir l'utilité par des applications pratiques. Ainsi, on l'employa pour étudier la nature et le mouvement des sucs sucrés dans l'intérieur des végétaux herbacés ou ligneux. On en tira, pour la fabrication et le raffinage des sucres, des méthodes d'observation optiques d'un emploi sûr et facile, qui furent bientôt adoptées, avec profit, en France et à l'étranger. La médecine en reçut aussi, pour l'exploration du diabète, un diagnostic certain, au moyen duquel on peut reconnaître les plus faibles traces de cette cruelle maladie dès sa naissance, quand elle est encore guérissable, plus tard en saisir et en suivre immédiatement toutes les phases, et voir se développer pour ainsi dire sous ses yeux, heure par heure, les modifications favorables ou contraires, que produisent la quantité et la nature des aliments, le repos, l'exer-

cice, la veille, le sommeil, tous les accidents de la vie.

L'utilité de ces applications ayant inspiré quelque confiance dans la nature du procédé, les médecins de l'Hôtel-Dieu établirent, *à leurs frais*, dans cet hospice, un appareil de polarisation destiné à l'exploration journalière des malades affectés de diabète, et l'on confia ce service au pharmacien en chef, M. Bouchardat. Tout en s'acquittant de sa nouvelle tâche, avec zèle et intelligence, M. Bouchardat profita de l'instrument, pour rechercher et découvrir l'existence du pouvoir rotatoire moléculaire dans un grand nombre de produits d'origine organique, pouvant, sans se détruire, être engagés dans des combinaisons chimiques variées, lesquels par cette aptitude ont fourni depuis, à la science, les matériaux d'expériences très-importantes dont je parlerai plus tard. Il fut aussi le premier à reconnaître que, sous l'influence progressivement croissante de la chaleur, l'essence de térébenthine éprouve des mutations considérables dans l'énergie absolue de son pouvoir rotatoire moléculaire, et dans ses propriétés chimiques, sans que sa composition pondérale soit changée; ce qui, au point de vue théorique, offrait un intérêt que l'on ne comprit pas d'abord. A l'imitation de cet exemple, un second appareil du même genre fut établi à la Pharmacie centrale sous la direction de M. Soubeiran, qui, outre l'usage qu'il en fit, pour constater la pureté ou la falsification de plusieurs substances employées dans les préparations pharmaceutiques, s'en servit pour faire d'utiles études sur les modifications moléculaires imprimées aux essences volatiles, par les agents chimiques avec lesquels on les combine, et sur les transformations que subit le sucre de canne, sous l'influence des mêmes agents, de la fermentation, ou de la chaleur (1).

---

(1) Les recherches de M. Soubeiran ont été publiées en entier dans le recueil intitulé *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1re année, 1840, p. 5-21,

Vers le même temps, un chimiste industriel, très-inventif et très-sagace, M. Dubrunfaut, étudiant aussi ces transformations par les épreuves optiques, y découvrait des particularités nouvelles qui en faisaient mieux connaître le mécanisme, ou rectifiaient les idées que l'on s'en était formées au premier aperçu (1). D'une autre part, en Allemagne, l'illustre chimiste M. Mitscherlich, employait les indices tirés de la polarisation de la lumière à des recherches du même genre, faisant partie d'un travail spécial sur la fabrication des sucres dont il était alors occupé. Mais ces applications pratiques ne montraient pas encore assez évidemment l'utilité que les procédés optiques pourraient avoir dans les études théoriques de la chimie pure, et il y avait bien du chemin à faire avant que ces nouvelles méthodes d'investigation pussent y être admises, quoique ce fût, peut-être, dans ces hautes régions de la science, qu'il y eût plus de service à en espérer.

Malheureusement pour l'importateur de ces nouveautés, il arrivait étranger dans le royaume des chimistes, leur apportant des procédés et des méthodes dont ils n'avaient aucun usage, ni ne sentaient le besoin. Pendant bien des années, il eut beau indiquer, signaler, des sujets de recherches où l'on aurait pu s'en servir avec avantage; il ne trouva guère que des indifférents ou des incrédules. Enfin, après beaucoup de temps vainement perdu à des instances devenues presque incommodes, quelques naturels du pays, jeunes et ayant leur fortune à faire, essayèrent d'appliquer les caractères optiques à leurs investigations de chimie pure; et ils virent alors s'ouvrir devant eux des horizons de vérités nouvelles

---

et 65-93; 2e année, 1842, p. 1-14; 88-104; 3e année, 1843, p. 347-355. Pour plus de renseignements, voyez les tables des matières.

(1) Ce correctif porte sur l'interprétation que j'avais donnée du phénomène d'inversion opéré par les acides dans le pouvoir rotatoire du sucre de canne, interprétation qui reproduisait seulement les résultats apparents de ce phénomène, tels qu'ils se présentent immédiatement à l'observation.

que l'analyse pondérale, toute seule, aurait été impuissante à manifester. Pouvant aujourd'hui signaler les principaux de ces novateurs, sans craindre de compromettre leur réputation de spécialité chimique, je m'arrêterai un moment à montrer, en quoi les épreuves nouvelles auxquelles ils ont eu recours, ont été la cause, je ne dis pas indirecte et auxiliaire, mais immédiate et déterminante, de leur succès.

Parmi les sujets d'application que l'on avait des premiers signalés au zèle des chimistes, se trouvaient les questions d'isomérie, dont le progrès de la chimie organique multipliait alors les exemples (1). L'existence des corps isomères est, en chimie, une énigme que l'analyse pondérale ne suffit pas à résoudre. Composés des mêmes principes simples unis en mêmes proportions de poids, ils offrent néanmoins, dans leur ensemble, des qualités individuelles, et certaines affections chimiques dissemblables, qui obligent à les considérer comme des systèmes matériels essentiellement distincts; soit que, dans chacun d'eux, les groupes complexes qui exercent l'action chimique sans se désunir, contiennent des sommes d'atomes semblables numériquement différentes, et multiples les unes des autres; soit que ces atomes, individuellement isomères, et en nombre égal, aient des constitutions intestines différentes; ou enfin que ces deux genres de dissemblance aient lieu à la fois. Le choix présumable entre ces diverses possibilités se fait, en comparant les proportions relatives de chaque corps, qui s'unissent à d'autres corps pour former des combinaisons *de même ordre*. Mais il n'est pas toujours facile de décider ces combinaisons correspondantes à se produire, et d'assigner avec certitude leur ordre relatif. Or ce sont des caractères différentiels équivalents à ceux-là, mais d'une application immédiate et

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VI, p. 663, 13 mai 1838. Note écrite à l'occasion d'une lettre de Berzelius, communiquée à l'Académie dans la séance précédente.

plus évidente que fournit l'observation optique, lorsque les particules constituantes des deux corps isomères qu'il s'agit de comparer, ou seulement celles d'un de ces corps, exercent le pouvoir rotatoire; et alors, au moyen de cet indice toujours présent, on peut à chaque instant constater, suivre, et comparer dans toutes leurs phases, les modifications intestines que les agents chimiques et physiques peuvent imprimer à ces corps, parfois même, sans altérer leur isomérie d'ensemble.

La première question de ce genre qui attira l'attention des chimistes, sur l'utile emploi qu'on y pouvait faire des pouvoirs rotatoires, fut amenée par l'isomérie nouvellement reconnue de deux produits naturels ayant des qualités physiques très-dissemblables, l'essence de térébenthine et l'essence de citron. L'une fait partie du suc visqueux appelé *térébenthine,* qui est sécrété par les arbres de la famille des Conifères, d'où on l'extrait par des distillations successives, conduites de manière à l'isoler sans l'altérer. L'autre se retire par des procédés analogues de l'écorce des fruits du citronnier. En analysant ces deux produits naturels, d'origine et de qualités physiques si différentes, les chimistes se sont accordés à reconnaître qu'ils sont uniquement composés de carbone et d'hydrogène, combinés dans la proportion commune de 375 parties en poids du premier contre 50 du second. Ils sont par conséquent *isomères;* et leur composition, traduite en équivalents chimiques de ces deux principes, a pour expression la plus simple, C^5H^4. Donc, sans sortir de ces rapports numériques, assignés par l'analyse pondérale, l'équivalent propre du groupe moléculaire qui les constitue pourrait être un multiple entier quelconque de la même expression C^5H^4. Des analogies puissantes ont fait choisir, comme le plus vraisemblable de tous, le multiple quadruple $C^{20}H^{16}$, qui est généralement adopté.

Ici, comme dans tous les cas d'isomérie, la diversité de

qualités physiques des isomères, ne pouvait logiquement s'attribuer qu'à une dissemblance dans l'organisation intestine, du groupe constituant commun. Cette dissemblance fut en effet matériellement constatée quand on eut découvert, et rendu mesurable, l'action que ces groupes exercent individuellement sur la lumière polarisée. En comparant ainsi l'essence de citron, avec l'essence de térébenthine des fabriques françaises, on reconnut que la première est moléculairement dextrogyre et la seconde lévogyre. Toutefois, pour celle-ci, l'observation répétée en Angleterre présenta un résultat opposé; c'est-à-dire qu'on la trouvait dextrogyre comme l'essence de citron. Mais la contradiction s'expliqua en remontant à l'origine des deux produits. L'essence française était extraite de la térébenthine sécrétée par le *Pin maritime*, l'anglaise de la térébenthine sécrétée par le *Pin austral*; et, par le seul fait de leur diverse provenance, les deux, quoique chimiquement identiques dans leur ensemble, se trouvent différer moléculairement (1). Sans doute, beaucoup d'autres particularités encore ignorées se découvriraient, par des études suivies faites sur les lieux mêmes où ces produits s'exploitent en grand pour le commerce; et le zèle qui porterait à les entreprendre se trouverait amplement récompensé.

En se bornant à considérer l'essence de citron et les deux variétés d'essence de térébenthine jusqu'ici connues, il était à désirer qu'un expérimentateur habile en fît une étude comparative, dans laquelle toutes les ressources de la chimie se trouveraient combinées avec les indications que peuvent fournir les pouvoirs rotatoires, pour éclairer tous les détails de cette singulière isomérie. Quinze ans s'écoulèrent avant que cette attente fût remplie. Enfin un jeune et ha-

---

(1) Sur la découverte de ce fait par le médecin anglais Pereyra, et sa constatation par lui à Paris avec le concours de M.rs Bouchardat et Guibourt, *voyez* les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* pour le 2e semestre de 1845, t. XXI, p. 1.

bile chimiste, à qui l'avantage d'une éducation moderne rendait les expériences de physique aussi facilement accessibles que les manipulations de la chimie, M. Marcellin Berthelot entreprit ce travail, et en fit l'objet de deux Mémoires très-étendus, très-complets, qu'il publia dans les années 1853 et 1854 (1). Il suivit chimiquement et optiquement les trois essences, depuis leur première extraction jusqu'à leur décomposition finale, en analysant avec soin toutes les modifications intermédiaires qu'elles éprouvent progressivement, sous l'influence du temps, de la chaleur, et du contact des substances qu'on fait agir chimiquement sur elles. Le résultat général, fut, qu'entre ces limites, chaque essence se transforme successivement, en une série continue de liquides distincts, par leurs densités, leurs pouvoirs rotatoires, leurs propriétés physiques, et les combinaisons qu'elles forment avec d'autres corps, en présentant, dans tous ces états, des systèmes de groupements isomériques plus ou moins nombreux, toujours invariablement assujettis à la formule commune et primitive $C^{20}H^{16}$. Quel autre indice, que celui qui se tire des actions optiques, aurait pu déceler l'existence, le développement, et les limites des mutations intestines d'où naissent tant de propriétés diverses, quand elles s'opèrent invisiblement dans des groupes moléculaires, dont la chimie fait seulement connaître la composition d'ensemble !

Avant que l'on connût ce moyen d'étudier la constitution intime des corps sans les endommager, on avait dit, assez justement, que l'analyse chimique ordinaire ne s'applique à les connaître qu'après qu'ils n'existent plus ; comme si, ayant démoli un édifice, on voulait juger de sa structure intérieure d'après la nature et les proportions relatives des matériaux bruts, de toutes sortes, qui sont entrés dans sa

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 5 (1853) et t. XL, p. 5 (1854).

construction. Pour montrer que cette comparaison n'est pas dépourvue de vérité, je m'arrêterai un moment à considérer les incertitudes que les chimistes ont rencontrées quand ils ont voulu assigner théoriquement la constitution moléculaire des combinaisons que l'acide chlorhydrique forme avec l'essence de térébenthine, sans employer, probablement sans connaître, les données que les pouvoirs rotatoires fournissent pour établir cette interprétation.

Ils avaient de bonne heure constaté que l'acide chlorhydrique, transmis en courant continu à travers l'essence de térébenthine, forme avec elle deux combinaisons distinctes, l'une liquide, l'autre solide à la température ordinaire ; celle-ci, ayant l'aspect et l'odeur du camphre naturel des Laurinées, ce qui lui a fait donner le nom de *camphre artificiel*. En 1818, un chimiste français, Houton-Labillardière, s'étant appliqué à l'étude de ce dernier produit, j'en obtins de sa complaisance une ample provision préparée avec beaucoup de soin, et privée autant que possible de tout acide libre. Il avait été formé avec l'essence ordinaire provenant du *Pin maritime*, de laquelle j'avais déterminé antérieurement le pouvoir rotatoire moléculaire, et je voulais savoir si elle le transportait inaltéré dans le camphre artificiel qu'on en dérivait (1). A cet effet, nous en fîmes une solution alcoolique exactement dosée, dont nous observâmes l'action rotatoire à travers un tube de 1357 millimètres de longueur, terminé par des bouchons de glaces à faces parallèles. Elle se montra lévogyre, comme l'essence d'où ce camphre artificiel provenait; et la déviation imprimée, vers la gauche au plan de polarisation du rayon rouge fut trouvée précisément de 24 degrés (2). Or, bien avant

(1) Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux. *Académie des Sciences*, t. II, p. 41 et suiv.; 1817. Présenté le 22 septembre 1818.

(2) Les détails et le calcul de cette expérience sont rapportés dans le Mémoire cité plus haut, p. 119 et suiv.

cette époque, des considérations théoriques avaient conduit Thenard à présumer que l'essence existe inaltérée dans le camphre artificiel (1). Pour vérifier cette conjecture, j'empruntai à mon collaborateur l'analyse qu'il avait faite de l'essence et de son camphre sur lequel nous avions opéré (2); et, *d'après ses nombres*, je trouvai, qu'en admettant l'idée de Thenard, la déviation du rayon rouge, dans notre expérience, aurait dû être 26°,6 au lieu de 24° que nous avons observé. Les données chimiques qui avaient pu m'être fournies alors étaient trop peu sûres, pour que l'on pût répondre d'une si petite différence. Je me bornai donc à en conclure, que, dans le composé solide que l'essence forme avec l'acide, elle conserve sa constitution primitive et son pouvoir rotatoire propre, très-peu ou nullement modifiés. Ce dernier cas paraît être seul aujourd'hui admissible, d'après les analyses perfectionnées de l'essence de térébenthine et de son camphre artificiel que M. Dumas a publiées en 1833 et qui ont été adoptées par tous les chimistes (3). En appelant avec lui *camphène* la portion de cette essence qui forme avec l'acide chlorhydrique le chlorhydrate solide appelé *camphre artificiel*, portion qui est isomère avec l'essence totale, les équivalents atomiques de ces divers produits ont les expressions, et les valeurs numériques suivantes, dans lesquelles l'équivalent de l'oxygène est 100 :

Essence et camphène.	$C^{20}H^{16} = 1600$
Camphre artificiel.	$HCl\ C^{20}H^{16} = 2055,7$

Si l'on reprend, avec ces nombres, le calcul de notre expérience de 1818, tel que je l'ai exposé en détail dans mon

(1) *Mémoires d'Arcueil*, t. II, p. 31 (1809).

(2) Le Mémoire de Houton-Labillardière relatif à l'analyse chimique du camphre artificiel est inséré, au *Journal de Pharmacie*, t. IV, p. 1 et suiv.; janvier 1818.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LII, p. 400 et suiv. (1833).

Mémoire, p. 122-124, on trouvera que la déviation imprimée vers la gauche au plan de polarisation du rayon rouge aurait dû être 24°,15 au lieu de 24° que nous a donné l'observation. La différence est physiquement négligeable (1). Ceci confirme donc pleinement l'exactitude des formules atomiques fournies, pour ce cas, par la chimie actuelle. Il en résulte en outre que la portion de l'essence qui entre dans la formation du camphre artificiel, y existe isomère à l'essence totale, et possédant le même pouvoir rotatoire.

Plusieurs chimistes se sont appliqués à extraire cette portion, ou ce camphène, du camphre artificiel, en s'aidant des pouvoirs rotatoires pour caractériser les produits obtenus. Je me bornerai à citer deux de ces essais, qui offrent pour ainsi dire les résultats extrêmes qu'ils ont jusqu'à présent fournis.

J'emprunte le premier à un grand et curieux travail, entrepris sur ce sujet en 1840 par Soubeiran avec la collaboration d'un de ses élèves M. H. Capitaine (2). Le camphre artificiel provenant d'une essence de térébenthine bien purifiée, a été décomposé et dépouillé d'acide chlorhydrique en le faisant passer à plusieurs reprises, à travers un tube rempli de fragments de chaux vive maintenu à la température de 195 ou 200 degrés centigrades. Le résidu a été une huile volatile, isomère à l'essence de térébenthine primitive, reproduisant la plupart de ses propriétés physiques, mais dépourvue de pouvoir rotatoire, ce qui la distingue essentiellement de l'élément inconnu qui entre dans la composition du camphre artificiel, où il porte ce pouvoir avec

---

(1) Elle tient à ce que l'analyse de Houton-Labillardière donnait pour la proportion d'essence, dans l'unité de poids du camphre artificiel un nombre trop fort, 0,857715, au lieu de 0,778325 que donnent les évaluations ci-dessus rapportées. En réduisant la déviation calculée 26°,6 dans la proportion de ces poids, on retrouve précisément 24°,15.

(2) *Journal de Pharmacie*, t. XXVI, p. 1 et 65 (1840).

lui. Les auteurs du Mémoire ont parfaitement reconnu et signalé cette distinction.

Le mode de décomposition employé avait donc modifié le camphène en le séparant de l'acide. Peut-être était-il trop violent. M. Berthelot l'a pensé ; et, après des essais ingénieusement variés, il en a choisi un qui lui a paru devoir être moins périlleux quoique, sans doute, il le soit beaucoup encore.

Il consiste à chauffer le camphre artificiel avec 8 ou 10 fois son poids de savon bien sec, ou avec 2 fois son poids de benzoate de potasse, dans des tubes scellés à la lampe, à une température comprise entre 240 et 250 degrés, et soutenue pendant 30 ou 40 heures au moins. Après le refroidissement, on brise les tubes ; on retire le produit qui est d'apparence gélatineuse ; et, après plusieurs distillations que M. Berthelot décrit en détail, on obtient un liquide qui se prend de lui-même en une masse cristalline soit immédiatement, soit au bout de quelques heures. C'est un carbure d'hydrogène isomère à l'essence primitive, et doué comme elle du pouvoir rotatoire lévogyre, comme on peut le constater en l'observant à l'état de solution dans l'alcool absolu. C'est ce qu'a fait M. Berthelot (1). Mais il a trouvé ce pouvoir plus fort que celui de l'essence primitive dans le rapport de 3 à 2. Ce n'était donc pas le camphène *naturel* qui existe dans le chlorhydrate ; à moins qu'on ne veuille admettre, que, dans cette combinaison le pouvoir rotatoire actuel du liquide dérivé, s'affaiblit jusqu'à devenir précisément égal à celui de l'essence primitive. Pour autoriser cette conclusion, il faudrait reformer le chlorhydrate avec ce nouvel élément, et voir s'il reprend le même pouvoir qu'on lui avait trouvé dans l'expérience de 1818. C'est une épreuve facile à faire.

---

(1) *Extraits des procès-verbaux des séances de la Société Philomathique de Paris*, pour l'année 1858. P. 11-15.

J'ai insisté sur ces applications des pouvoirs rotatoires, parce qu'elles sont très-propres à montrer comment ils peuvent fournir des caractères certains d'identité ou de dissemblance, quand on sait les employer.

Puisque ceci me ramène à M. Berthelot, j'en profiterai pour ajouter qu'il a fait également, sur les matières sucrées, un grand travail de classification et de recherches, actuellement sous presse, dans lequel il emploie auxiliairement les caractères tirés de la polarisation rotatoire pour distinguer ces produits les uns des autres, et en compléter la définition individuelle. Mais, je ne pourrais faire sentir la valeur de ces applications, sans entrer dans les détails de chimie théorique et pratique dont elles sont inséparables, ce qui fait que je me borne, avec regret, à les annoncer.

Dans le II[e] volume, non encore publié, de son immense travail sur les forces élastiques des gaz et des vapeurs, M. Regnault a eu besoin de déterminer exactement la température d'ébullition des liquides, sous des pressions variées, depuis les plus basses, ou même dans le vide, jusqu'aux plus hautes qu'ils puissent supporter, sans se modifier moléculairement. Pour rendre cette étude aussi complète qu'elle peut l'être, il a inventé des appareils dans lesquels un même liquide peut être maintenu en expérience aussi longtemps qu'on le désire, dans des conditions de température et de pression, rendues, à volonté parfaitement constantes, ou intentionnellement variables. Ces procédés, appliqués en particulier aux essences de citron et de térébenthine, lui ont donné, quant aux mutations progressives des pouvoirs rotatoires, et à la conservation de l'isomérie, des résultats analogues, et généralement conformes à ceux que M. Berthelot avait obtenus, en y fixant avec plus de précision certains détails. Mais, ce qu'il importe surtout de remarquer, comme il me l'a fait sentir lui-même, c'est la grande utilité que ce mode d'expérimentation peut offrir pour étudier les modifications que la chaleur imprime aux substances so-

lides, qui peuvent être dissoutes dans des milieux liquides non altérables. Car d'abord, étant ainsi désagrégées en éléments moléculaires infiniment petits, la chaleur se transmet également à tous ces corpuscules, et pénètre uniformément toute leur masse par l'intermédiaire du liquide qui les enveloppe, deux conditions qui ne sont jamais remplies quand un corps d'une étendue sensible, est chauffé immédiatement à l'état solide. Et, en outre, la pression exercée par le liquide tend à maintenir réunis les éléments chimiques dont ses molécules se composent, aussi longtemps que le ressort de la chaleur ne les force pas de se séparer. Je mentionnerai plus loin des études chimiques et physiques très-importantes, dans lesquelles ce mode d'expérimentation aurait pu être d'un grand secours, s'il eût été connu; et il faudra désormais s'empresser de l'y introduire quand on en trouvera l'occasion.

J'arrive maintenant à une série de découvertes, qui n'ont été, qui n'ont pu être établies qu'avec la connaissance des pouvoirs rotatoires moléculaires, mais dans lesquelles ils ont seulement servi d'instruments et d'auxiliaires, pour mettre en évidence une relation physique, devenue d'une application très-féconde, dont l'existence avait été habilement pressentie.

Ces découvertes, dues à M. Pasteur, ont été pour lui la conséquence heureuse et méritée, d'études cristallographiques très-délicates, qui avaient particulièrement pour objet l'acide tartrique et les tartrates, deux classes de corps que l'on avait reconnus posséder le pouvoir rotatoire moléculaire. On connaissait aussi, depuis longtemps, la curieuse remarque faite par sir John Herschel, sur l'action rotatoire, *non moléculaire*, exercée par le cristal de roche, autour de son axe de cristallisation. Elle consiste en ce que, dans toutes les aiguilles dont les pans latéraux portent des facettes triangulaires obliquement dirigées sur l'axe, particularité qui caractérise la variété appelée *plagièdre*, le sens

de la rotation, vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, *dans le voisinage de ces facettes,* est constamment d'accord avec leur direction relativement à lui. M. Pasteur se demanda s'il n'existerait pas également sur les cristaux de tartrates, quelque système commun de facettes secondaires, dont l'orientation pourrait aussi être mise en concordance, au moins conventionnelle, avec le sens de l'action rotatoire que leurs molécules constituantes exercent sur la lumière polarisée. Une observation attentive lui fit voir, qu'en effet, tous présentent des facettes hémiédriques, toujours placées par couples, sur certains mêmes angles homologués et opposés du cristal, de manière à former par le prolongement de leurs plans deux tétraèdres géométriquement symétriques, conséquemment non superposables, dont l'un est l'image de l'autre, vue par réflexion, dans un miroir. A quoi se joint cet autre caractère de dissymétrie que, pour l'ordinaire, un des deux systèmes de facettes manque, ou, quand tous deux existent ils sont très-inégalement développés; de sorte qu'en s'attachant à considérer le système dominant, on peut toujours disposer le cristal de manière que la situation de ce système à droite ou à gauche de l'observateur, s'accorde avec le sens relatif de l'action optique, comme dans l'énoncé d'Herschel. Alors M. Pasteur se mit à examiner, au même point de vue, les autres produits cristallisés, provenant des substances déjà nombreuses auxquelles on avait reconnu la faculté d'agir moléculairement sur la lumière polarisée. Presque tous se montrèrent pareillement hémiédriques, de ce même genre d'hémiédrie non superposable dont le système dominant pouvait toujours être mis en rapport avec l'action optique; et, dans le petit nombre de celles où ce genre de modification n'était pas immédiatement apparent, il réussit presque toujours à le faire naître, en variant la nature des dissolvants où il les faisait cristalliser. Plus tard, il rencontra une excep-

tion à cette règle, mais je ne la mentionne pas en ce moment, pour ne pas rompre le fil des idées qui l'ont conduit. Toutefois, il parut dès lors que la connexion du caractère cristallographique avec l'existence du pouvoir rotatoire moléculaire, devait être restreinte aux corps d'origine organique. Car des sels entièrement minéraux, le sulfate de magnésie et le sulfate de zinc, quoique présentant tous deux les signes constants et très-développés de l'hémiédrie non superposable, se montrèrent moléculairement sans action sur la lumière polarisée.

Se bornant donc aux produits d'origine organique, il restait à voir si ce genre particulier d'hémiédrie se rencontrerait dans ceux d'entre eux qui ne possèdent pas le pouvoir rotatoire moléculaire. M. Pasteur ne l'y trouva point. Il la chercha vainement, et n'en aperçut aucune trace sur les cristaux d'*acide paratartrique*, non plus que sur les paratartrates de potasse, de soude, d'ammoniaque, qui n'agissent pas moléculairement sur la lumière polarisée, quoiqu'ils soient isomères de l'acide tartrique et des tartrates de même dénomination, comme l'indique le nom même que l'on a d'abord donné à l'acide qui les engendre. On l'a plus tard, appelé *racémique*, mais j'emploierai de préférence le premier mode de désignation, comme lui étant mieux approprié.

La constance du fait et de sa réciproque, s'accordait donc à montrer que, dans les produits d'origine organique, l'hémiédrie non superposable, et le pouvoir rotatoire moléculaire étaient des indices corrélatifs, tellement connexes, que l'existence et le sens de l'un peuvent faire prévoir infailliblement l'existence et le sens de l'autre.

Une expérience déjà ancienne de M. Mitscherlich, par laquelle il s'était plu à signaler l'étonnante similitude du tartrate et du paratartrate double de soude et d'ammoniaque, se trouva donner de cette connexité une confirmation

éclatante, en se dénouant, dans les mains de M. Pasteur, tout autrement que l'illustre chimiste de Berlin ne l'avait prévu.

« Ce tartrate et ce paratartrate, avait dit Mitscherlich,
» ont la même composition chimique, la même forme cris-
» talline avec les mêmes angles, le même poids spécifique,
» la même double réfraction, et le même angle entre les
» axes optiques. Dissous dans l'eau, leur pouvoir réfringent
» est égal. Mais, ainsi dissous, le tartrate fait tourner les
» plans de polarisation des rayons lumineux, tandis que le
» paratartrate n'agit point sur eux. »

Toutes ces propositions, communiquées à l'Académie par M. Mitscherlich le 14 octobre 1844, avaient été, d'après son désir, soumises à des vérifications minutieuses, dans lesquelles on n'avait rien aperçu qui les contredît. Mais, quand M. Pasteur eut découvert la coexistence constante de l'hémiédrie et de l'action rotatoire moléculaire, l'identité cristallographique absolue du tartrate actif et du paratartrate inactif, lui parut y faire une exception si étrange, qu'il voulut étudier, par lui-même, les cristaux de ce dernier sel, depuis leur naissance, jusqu'à leur entier développement, pour voir si, dans les diverses phases de leur production, ou dans leur état final, il ne leur trouverait pas quelque dissemblance avec les cristaux du tartrate. Il réussit en effet à en découvrir, mais d'un caractère tout autre qu'il ne s'y était attendu.

Pour donner à cette épreuve une rigueur qui la rendît irréprochable il opéra de la manière suivante. S'étant procuré une petite provision d'acide paratartrique dont il constata soigneusement la pureté ainsi que la neutralité optique (1), il en a pris deux poids égaux, dont l'un, pre-

---

(1) Tout ce que les chimistes avaient eu jusqu'alors d'acide paratartrique ou *racémique*, provenait de la formation qui s'en était faite accidentellement une seule fois, dans la fabrique d'acide tartrique de M. Kœstner à

mièrement dissous dans l'eau, a été saturé par la soude jusqu'à ce que la solution mixte se trouvât neutre aux réactifs colorés; puis il y a mêlé l'autre poids d'acide, et il a complété la saturation par l'ammoniaque jusqu'à rétablir la neutralité. Les principes constituants du sel double de M. Mitscherlich se trouvaient ainsi en présence dans un état de solution parfaitement homogène; et l'on avait eu soin que la quantité d'eau fût assez grande pour n'avoir pas à craindre un dépôt immédiat. Le liquide obtenu a été versé dans un cristallisoir circulaire en verre, puis abandonné à son évaporation spontanée, dans une chambre fermée, à l'abri de tout mouvement et de tout changement artificiel de température. Après deux jours, des cristaux ont commencé à se déposer, d'abord très-petits, isolés les uns des autres et parfaitement limpides. Ils ont grossi progressivement; leur nombre s'est accru; et, sans attendre que la continuité de la précipitation les eût confusément agglomérés, M. Pasteur a retiré un à un les plus beaux, les plus nets, les a délicatement séchés au papier pour ne pas altérer leurs formes, puis les a étudiés individuellement à la loupe. Alors il a pu reconnaître, sur tous, les indices évidents de l'hémiédrie non superposable, dirigée soit vers la droite, soit vers la gauche, annonçant ainsi dans chaque sorte, des éléments moléculaires, doués d'actions rotatoires de sens opposés, ce que l'observation a pleinement confirmé, quand

---

Thann; et, depuis, la rareté de ce produit en rendait le prix excessif. Le peu que M. Pasteur avait pu s'en procurer en 1848, pour répéter l'expérience de M. Mitscherlich, aurait été mille fois insuffisant pour suivre les conséquences de la découverte à laquelle cette vérification l'avait conduit. M. Kœstner, qui possédait encore plusieurs kilogrammes de son acide, eut la générosité de lui en faire don, et la science doit lui en avoir autant de reconnaissance, que M. Pasteur lui-même. Tout le mystère qui entourait la formation de ce produit, a été complétement éclairci en 1853 par de nouvelles communications de M. Kœstner, jointes aux renseignements que M. Pasteur a recueillis dans une mission dont l'Académie l'avait chargé. *Voyez* à ce sujet les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* pour le 1er semestre de 1853, t. XXXVI, p. 17 et suiv.

ils ont été obtenus en quantités suffisantes pour en faire l'épreuve. La production des cristaux, de ces deux sortes, s'est soutenue tant que la solution a continué de déposer; et, dans toutes les phases de cette opération, la portion encore liquide s'est montrée constamment inactive sur la lumière polarisée. Ainsi, dans cette mémorable expérience le paratartrate, primitivement inactif à l'état de solution, s'était spontanément dédoublé en deux portions d'égal poids, exerçant des pouvoirs rotatoires moléculaires égaux de sens opposés; toutes deux chimiquement neutres, comme le corps composé d'où elles provenaient. Toutes deux aussi étaient encore des sels doubles des mêmes alcalis; et, en y remplaçant l'ammoniaque par la soude, on les transforma en sels simples de soude, qui se trouvèrent encore avoir des pouvoirs rotatoires moléculaires d'intensités égales en sens opposés. Il y avait donc là deux acides distincts, à rotations contraires, qui étaient les deux composants de l'acide paratartrique inactif. M. Pasteur réussit à les extraire en quantités suffisantes pour établir complétement leur individualité propre. L'un était l'acide tartrique ordinaire, déviant la lumière polarisée vers la droite de l'observateur, l'autre un acide nouveau, isomère à celui-là, exerçant le même genre d'action vers la gauche avec une énergie exactement égale; chacun agissant ainsi dans le sens de l'hémiédrie propre à ses cristaux respectifs. Enfin, tous deux étant mis en présence dans l'eau, en poids égal, se combinaient aussitôt ensemble, avec dégagement de chaleur, pour reconstituer l'acide paratartrique inactif. M. Pasteur appela le premier de ces composants l'acide tartrique *droit*, le second l'acide tartrique *gauche*, d'après le sens de l'hémiédrie qui distinguait leurs cristaux respectifs.

Admirons encore ici un exemple de ces bonnes fortunes qui n'arrivent qu'aux esprits sagaces et laborieux. Les cristaux qui ont attiré l'attention de M. Mitscherlisch étaient réellement, à son insu, des tartrates doubles, droits

ou gauches, de soude et d'ammoniaque, n'offrant, dans leurs formes extérieures, que des indices de dissemblance trop peu apparents, pour être aperçus sans être soupçonnés (1). Or, le paratartrate double de ces deux alcalis, et son analogue de soude et de potasse, sont les seuls qui se dédoublent spontanément, en cristaux de deux sortes, quand ils se séparent d'une solution aqueuse. Tous les autres conservent invariablement l'acide paratartrique non décomposé, jusque dans leurs plus petits cristaux. De sorte que, si le hasard n'avait pas porté l'investigation de M. Mitscherlich, sur un de ces deux cas exceptionnels, l'existence des deux acides tartriques droit et gauche, ne se serait pas manifestée à M. Pasteur par le genre d'expérience qui la lui a révélée, et peut-être lui serait-elle restée longtemps inconnue.

Devenu possesseur de ces deux acides, M. Pasteur les soumit à toutes les épreuves imaginables par lesquelles on pouvait les comparer entre eux et avec l'acide tartrique ordinaire. L'acide tartrique droit, se montra constamment identique à ce dernier dans toutes ses qualités chimiques, physiques, cristallographiques, et la même identité se soutint dans toutes les combinaisons *quelconques* où on pouvait les engager, de sorte qu'on dut les reconnaître comme constituant une seule et même substance. Quant à l'acide gauche, il se trouva reproduire en tout l'acide droit, vu par réflexion dans un miroir; lui étant identique en qualités absolues, et géométriquement inverse pour toutes celles dont l'énoncé exige une désignation de sens propre. Les mêmes rapports s'observèrent dans toutes les combinaisons similaires, qu'on put former de l'un et de l'autre, avec des

(1) Voilà pourquoi ceux que M. Mitscherlich m'avait envoyés, et qui étaient vraisemblablement le produit total d'une même cristallisation, étant dissous ensemble dans l'eau, ont fourni une solution qui, observée à travers une épaisseur de 517 millimètres, n'exerçait pas d'action appréciable sur la lumière polarisée.

substances *moléculairement inactives sur la lumière polarisée*. Alors, dit M. Pasteur, sauf l'inversion des formes cristallines, et du sens de l'action optique, on ne trouve aucune différence entre les composés. Aspect physique, éclat des cristaux, solubilité, poids spécifique, simple ou double réfraction, tout y est, non pas seulement pareil, mais identique, dans l'acception la plus rigoureuse du mot.

Ces remarquables découvertes furent communiquées à l'Académie des Sciences par M. Pasteur dans le cours des années 1848 et 1849 (1). On vient de voir comment il y avait été directement conduit par le soupçon qu'il avait conçu que, dans les substances douées du pouvoir rotatoire moléculaire, l'hémiédrie dissymétrique qui s'observe sur leurs cristaux, décèle, et retrace pour ainsi dire à l'extérieur, la dissymétrie de forme, ou d'action physique, propre à leurs particules constituantes, dissymétrie qui est une condition de ce pouvoir. S'attachant avec une infatigable persévérance, à cette vue qui s'était déjà montrée si féconde, il chercha et trouva dans les années suivantes, 1850, 1851, de nouvelles et nombreuses applications du même caractère cristallographique, en portant ses recherches sur l'asparagine, l'acide aspartique, et l'acide malique (2). Ces deux acides se dérivent théoriquement et pratiquement de l'asparagine, en lui enlevant 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque. C'était précisément pour cela qu'il avait choisi ces trois corps pour sujet d'étude. La molécule de l'asparagine

---

(1) Ces communications, au nombre de quatre ont été insérées, par extrait aux *Comptes rendus*, dans l'ordre suivant : 1re, t. XXVI, p. 535; 2e, t XXVII, p. 367; 3e, t. XXVIII, p. 477; 4e, t. XXIX, p. 297. Elles ont été rassemblées par l'auteur dans un Mémoire, qui a été inséré en entier dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVIII, p. 56 et suiv.

(2) Mémoire sur les acides aspartique et malique. Présenté à l'Académie des Sciences le 25 août 1851 et inséré par extrait dans les *Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 217. Rapport sur ce Mémoire, *ibid.*, p. 549. Le Mémoire entier est imprimé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 30.

possède le pouvoir rotatoire. Il voulait savoir si ce pouvoir se conserve après la soustraction progressive des éléments de l'ammoniaque, et, dans ce cas, quelles modifications il éprouve. L'expérience lui montra qu'il persiste, et qu'il cesse seulement quand on passe de l'acide malique aux acides pyrogénés, appelés *maléique* et *paramaléique*, ce qui se fait par l'action longtemps soutenue de températures élevées, qui, très-probablement altèrent la constitution primitive de la molécule organique à laquelle le pouvoir rotatoire est attaché. Il y avait déjà là de quoi composer un grand nombre de sels cristallisables, tant actifs qu'inactifs, dont on aurait à étudier comparativement les formes et les propriétés physiques. Ce champ d'exploration s'élargit encore par une découverte de M. Dessaignes, chimiste de Vendôme. L'acide *paramaléique* est aussi appelé *fumarique*, parce qu'on le trouve tout formé dans la fumeterre. Or M. Dessaignes annonçait être parvenu à former artificiellement l'acide aspartique en traitant le fumarate acide d'ammoniaque par des procédés qu'il indiquait. Cet énoncé présenta tout de suite à M. Pasteur une alternative dont la discussion expérimentale ne pouvait manquer de conduire à un résultat d'une grande importance : ou, l'acide aspartique artificiel, dérivé du fumarate, possédait, comme le naturel, le pouvoir rotatoire moléculaire, et alors il offrirait le premier exemple d'un corps actif qui aurait été dérivé artificiellement d'un corps inactif ; ou, l'acide aspartique artificiel était inactif, et alors, quoique chimiquement isomère au naturel, il en différait moléculairement. C'est ce dernier cas qui a lieu, comme M. Pasteur le reconnut immédiatement sur des échantillons que M. Dessaignes lui avait obligeamment adressés, et il y constata aussi des particularités de formes cristallines, essentiellement différentes de celles que présente l'acide aspartique naturel. Tout cet ensemble de faits offrait un vaste sujet de recherches comparatives qu'il fallait suivre dans leurs derniers détails avec

une industrieuse patience. M. Pasteur y consacra une année entière.

Il a soumis les deux acides aspartiques, l'actif et l'inactif, à toutes les épreuves physiques et chimiques dans lesquelles l'identité ou la dissemblance de leur constitution moléculaire pouvaient se manifester. Les considérant d'abord en eux-mêmes, il a déterminé comparativement leur composition élémentaire, leurs formes cristallines propres, leurs densités, leur solubilité relative dans les mêmes dissolvants. Il les a ensuite combinés avec des bases inactives de nature pareille, et il a déterminé la composition de leurs sels respectifs, qu'il a constamment trouvée identique par couples, avec des particularités de formes dissemblables qu'il a soigneusement étudiées. Enfin, il les a suivis dans leurs dérivés; et, en leur appliquant des procédés de modification pareils, il en a déduit deux acides maliques isomères entre eux, l'un doué, l'autre dépourvu de pouvoir rotatoire moléculaire, comme les corps qui leur avaient donné naissance. Il a alors soumis ces deux produits aux mêmes suites d'épreuves qu'il avait fait subir à leurs générateurs; et de cet ensemble d'études sont résultés trois ordres de faits, qui se résument comme il suit :

1°. *Étude optique.* Le pouvoir rotatoire moléculaire que possède l'acide aspartique naturel se communique à l'acide malique qu'on en dérive, et à tous les sels qu'on leur fait former avec des bases inactives. Il disparaît dans les acides pyrogénés ultérieurs.

Ce pouvoir est nul dans l'acide aspartique artificiel, dans tous les sels qu'on lui fait former avec des bases inactives, dans l'acide malique qu'on en extrait, et dans les acides pyrogénés ultérieurs qu'on en déduit.

On obtient ainsi deux classes de corps, de formation pareille, qui diffèrent entre eux par la possession ou la privation du pouvoir rotatoire moléculaire, et que, d'après ce caractère, M. Pasteur désigne respectivement par les déno-

minations génériques de *série active*, et de *série inactive*.

2°. *Étude cristallographique*. Les corps correspondants des deux series, étant dissous dans les mêmes milieux, et placés dans des circonstances pareilles, donnent toujours des cristaux de formes dissemblables, quelquefois peu différentes, quelquefois incompatibles, que leur persistance à se produire ne permet pas d'attribuer à des accidents de dimorphisme, mais à des dissemblances fondamentales de constitution moléculaire.

3°. *Étude chimique*. La composition élémentaire des corps correspondants des deux séries est identique. Leurs molécules constituantes sont formées des mêmes principes pondérables, unis dans les mêmes proportions atomiques. Leur isomérie d'ensemble est rigoureuse. Mais leur aptitude, ou leur inaptitude, à agir sur la lumière polarisée, prouve qu'elles diffèrent entre elles; soit, dans leur configuration extérieure, soit dans l'arrangement interne des principes pondérables qui les composent, soit par l'influence qu'y exercent, à notre insu, les principes impondérables qui leur sont associés.

De là des ressemblances et des différences dans les effets que produisent sur les corps correspondants des deux séries, les actions étrangères qu'on leur fait subir. Toute opération qui, appliquée à l'un d'eux le fond, le dissout, le décompose, ou le détermine à se combiner avec d'autres substances, produit sur son correspondant des effets semblables, et donne des produits dont la composition élémentaire est identique. Mais, en supposant toujours l'opération effectuée comparativement, sous des conditions et dans des circonstances pareilles, on remarque généralement des dissemblances notables dans les détails de sa marche et de ses effets. Ce seront : des inégalités sensibles et constantes, dans la fusibilité, la solubilité, l'aptitude à absorber l'humidité de l'air, ou le temps nécessaire pour que certaines transformations s'accomplissent, la différence

pouvant aller de quelques heures à plusieurs jours. M. Pasteur a présenté de nombreux exemples de ces dispositions que l'on pourrait appeler *individuelles*, dans les études que je viens de rapporter; et, en y signalant autant de phénomènes indicateurs de constitutions moléculaires distinctes, il a insisté avec beaucoup de raison sur l'importance réelle de ces caractères, jusqu'ici négligés comme accidentels et fugitifs.

L'expérience vint lui offrir une confirmation éclatante de ces prévisions, dans un travail sur l'huile essentielle appelée l'*alcool amylique*, qu'il présenta à l'Académie des Sciences quatre années plus tard. On sait que cette essence s'obtient, fort involontairement, dans la fabrication en grand de l'alcool ordinaire. Après qu'elle a été purifiée par une simple distillation, elle offre un liquide limpide, incolore, qui possède le pouvoir rotatoire, et le transporte diversement modifié, dans une multitude de combinaisons où on peut l'engager. Mais quoique, originairement, elle se présente toujours ayant un même équivalent pondéral $C^{10}H^{12}O^{2}$, avec une rotation lévogyre, le sens de ce pouvoir, est seul constant; et l'intensité absolue en est extrêmement variable, selon la nature des produits fermentés d'où on la retire. De sorte que les chimistes qui s'en étaient occupés, sans connaître l'existence, et la variabilité occasionnelle de son action optique, opéraient, insciemment, sur des matières dont la constitution moléculaire était différente selon la fabrique d'où elles provenaient. La cause commune de ces caprices, réside dans un fait que M. Pasteur a eu l'habileté de découvrir, et de constater, à travers une multitude de circonstances accessoires qui rendaient extrêmement difficile de le mettre en évidence, même après l'avoir soupçonné. Ce fait, c'est que l'alcool amylique, provenant des diverses fabriques, est toujours un mélange, en proportions variables suivant son origine, d'un alcool amylique actif, et d'un alcool amylique inactif sur la

lumière polarisée (1). Sous tout autre rapport que la possession ou la privation du pouvoir optique, ces deux corps, présentent une similitude presque absolue de propriétés physiques et chimiques, qui se transmet aux combinaisons diverses dans lesquelles on les engage. Tout ce que l'on fait avec l'un, on peut le faire avec l'autre dans les mêmes conditions, avec la même facilité ou la même peine. Leurs températures d'ébullition, et celles de leurs dérivés volatils sont si voisines, qu'il est pratiquement impossible de les séparer par des distillations fractionnées, même quand on s'aiderait de l'observation des pouvoirs rotatoires pour étudier les produits successivement obtenus. Enfin, ce qui complète l'intimité de l'assimilation, les combinaisons cristallisables qu'on en peut dériver ne fournissent pas des cristaux de différentes sortes. Tous ont le même aspect, le même éclat, la même forme, les mêmes angles, sans aucune apparence d'hémiédrie qui les distingue en actifs et inactifs, comme dans tous les autres cas analogues qui s'étaient offerts jusqu'alors à M. Pasteur. Cependant, l'existence constante du pouvoir rotatoire, toujours de même sens, jointe à l'inconstance relative de son énergie, dans les alcools amyliques d'origines diverses, tous isomères entre eux, lui décelait évidemment dans ces liquides, la présence simultanée de deux corps distincts, l'un actif, l'autre inactif, associés en proportions variables; et, d'après cette notion unique mais certaine, il persévéra obstinément à chercher quelque moyen de les séparer. Il le trouva dans un de ces caractères réputés secondaires, dont l'importance au point de vue de la constitution moléculaire, lui avait été rendue sensible par ses études précédentes, sur les corps actifs et inactifs de même composition. C'est en effet d'après une

(1) Dans cet énoncé, et dans tous ceux qui vont suivre j'emploie les expressions mêmes de M. Pasteur; *voyez* les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLI, p. 296, et t. XLII, p. 1259.

simple différence de solubilité, délicatement mesurée, qu'il est parvenu à reconnaître la présence de l'un ou l'autre alcool, dans les cristaux de sulfamylate de baryte, d'où il a pu ensuite les retirer tous deux à l'état d'isolement. Mais le triage à faire entre ces cristaux, d'après un tel indice, s'effectue par une suite d'épurations progressives, qui exigent que l'on ait à sa disposition une grande quantité de ce sel (1).

Pour la préparer, on se procure une ample provision, par exemple 10 kilogrammes, d'un alcool amylique de provenance quelconque; et, l'ayant distillé une fois, pour achever de le purifier, on y ajoute un poids égal d'acide sulfurique monohydraté que l'on y mêle intimement, par l'agitation : puis on laisse reposer le tout, pendant vingt-quatre heures. Alors, une forte portion de la liqueur s'est transformée en acide sulfamylique. On la sature jusqu'à neutralité par le carbonate de baryte, avec une abondante addition d'eau. On filtre; et le liquide résultant contient une solution aqueuse de sulfamylate de baryte, mêlée à quelques sulfamylates de chaux et de strontiane, provenant de la petite proportion de ces bases qui existe d'ordinaire dans le carbonate de baryte du commerce. Mais le sulfamylate de baryte est de beaucoup prédominant; et son poids total est à peu près égal à celui de l'alcool amylique employé. Je désigne cette solution par la lettre S. On constate qu'elle exerce sur la lumière polarisée une action

---

(1) Les détails qui vont suivre m'ont paru nécessaires pour donner une idée précise du procédé de triage employé par M. Pasteur. Je les tiens de lui-même. Car il ne les a que sommairement indiqués dans ses communications à l'Académie des Sciences, craignant, peut-être avec trop de vraisemblance, qu'on ne les jugeât pas assez importants, ou assez neufs, pour mériter qu'on y insistât; quoique, en réalité, la force et le succès de la méthode, dépendent entièrement de la manière de les conduire. Ces communications au nombre de deux ont été insérées dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, la première en 1855, t. XLI, p. 296; la deuxième en 1856, t. XLII, p. 1259.

dextrogyre peu énergique, laquelle se trouve ainsi de sens contraire à celle de l'alcool amylique primitif.

Ceci reconnu, on lui fait subir une évaporation progressive, entretenue par une élévation modérée de la température. Après quelque temps, il y apparaît des cristaux de sulfamylate de baryte qui se déposent lentement, les uns après les autres; et leur disposition inégale à se séparer du liquide environnant deviendra l'indice révélateur qui décèlera la différente nature des éléments qui les composent. Du reste, la marche tranquille de l'évaporation qui amène leur séparation successive, fait qu'ils sont seuls de leur espèce; les sels homologues de chaux et de strontiane, étant relativement beaucoup plus solubles, restent dans la solution mère, longtemps après que ceux de baryte l'ont abandonnée. Quand la masse des cristaux qui se sont ainsi déposés paraît s'élever à environ 2 kilogrammes, on les retire de la solution mère, dont on continue d'entretenir l'évaporation. Alors on soumet cette masse à une forte pression, maintenue ou réitérée pendant plusieurs heures, ce qui en extrait presque toute l'eau dont elle était mouillée, et l'on en forme un premier lot que l'on réserve pour des opérations ultérieures. Je le désignerai par la lettre A_1.

L'évaporation, en se prolongeant, détermine dans le résidu de la solution mère un second dépôt de cristaux que l'on en sépare à son tour, quand sa masse atteint aussi environ 2 kilogrammes. On sèche cette masse par la pression comme la première, et l'on en forme un deuxième lot, que je nommerai A_2.

En continuant d'opérer ainsi, on obtient une succession ultérieure de masses cristallisées $A_3, A_4, \ldots, A_m$, toutes de poids à peu près égal, qui se déposent pareillement les unes après les autres, tant que la solution mère peut en fournir en se maintenant encore assez aqueuse, pour que les sulfamylates de chaux et de strontiane qu'elle peut occasionnellement contenir y restent dissous, et que celui de baryte

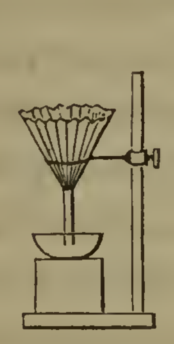
seul l'abandonne. Cette condition essentielle impose une limite de prudence qu'il faut éviter d'atteindre pour ne pas s'exposer à la dépasser.

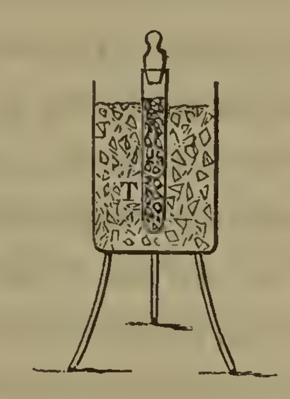
Alors on applique à chacune de ces masses deux épreuves distinctes.

1°. On détermine son degré de solubilité propre, à la température de la glace fondante, par un procédé rigoureux que je décris ici en note, pour ne pas interrompre le raisonnement (1).

---

(1) Le dispositif de ce procédé est représenté dans la figure ci-jointe.





T est un tube de verre fermé par le bas et ouvert à son extrémité supérieure qui peut recevoir un obturateur en verre. On y introduit d'abord une colonne de petits cristaux de sulfamylate, ne s'élevant pas tout à fait jusqu'au bout ouvert. On y verse ensuite de l'eau à zéro, qui s'insinue entre leurs interstices, en prenant soin que son niveau reste toujours un peu au-dessous des cristaux les plus élevés. Puis, ayant fermé le tube avec l'obturateur, on l'établit verticalement dans un bain de glace où on le maintient pendant une ou deux heures, pour que l'eau ait le temps de se saturer, ce que l'on juge avoir lieu quand la colonne de cristaux cesse de s'affaisser sur elle-même. Alors on enlève le tube, on l'essuie, et l'on vide aussitôt son contenu dans un filtre de papier disposé d'avance, au-dessus d'une capsule de platine tarée, dans laquelle on recueille l'eau saturée. Puis, sans attendre que l'écoulement soit complet, on porte rapidement la capsule ainsi chargée sur la balance, pour déterminer le poids de la solution qu'elle contient, après quoi on la chauffe à la température rouge; et, lorsque tous les principes volatilisables ont disparu, on la pèse de nouveau pour avoir le poids du sulfate de baryte restant. Ce poids, d'après la composition connue du sulfamylate, donne le poids de ce sel que contenait le liquide recueilli; et en le retranchant du poids total de ce liquide, on obtient le poids de l'eau qui l'avait dissous à la température de zéro. On sait ainsi, qu'une telle masse d'eau, à cette température, dissout une telle masse du sulfamylate soumis à l'expérience,

2°. On en prend quelques grammes dont on forme une solution dosée, et l'on observe le sens ainsi que l'intensité spécifique du pouvoir rotatoire moléculaire exercé par le sulfamylate de baryte homogène, ou hétérogène, qu'elle contient.

Ces épreuves donnent les résultats suivants :

1°. Les masses A_1, A_2, . . . , A_m, exercent toutes un pouvoir rotatoire de même sens. Il est dextrogyre comme celui de la solution mère S.

2°. Mais l'intensité spécifique de ce pouvoir, et le degré absolu de solubilité, croissent simultanément dans toute la série, à mesure que l'on se rapproche de la solution mère. Ainsi, l'une et l'autre propriété sont moindres dans A_1 que dans A_2, moindres dans A_2 que dans A_3, et vont toujours en croissant jusqu'à la masse A_m, qui s'étant déposée la dernière, se montre relativement la plus soluble, et optiquement la plus active. Ces deux caractères réunis concourent donc à prouver que le sulfamylate brut, contenu dans la solution primitive S, est originairement composé de deux sels de même nature, inégalement solubles et inégalement actifs sur la lumière polarisée, le plus soluble ayant une action dextrogyre plus puissante que l'autre. Je désigne celui-ci par la lettre Z. L'autre, à la fois moins soluble et moins actif, je le nomme ζ. Il faut maintenant achever de les séparer, assez complétement pour obtenir des échantillons distincts de chacun d'eux.

Dans cette vue, reprenant les masses mixtes A_1, A_2, A_3, . . . , A_m qui ont été successivement déposées de la solu-

---

et en réitérant l'expérience sur des cristaux de sulfamylate divers, on aura une mesure très-exacte de leur solubilité relative. Ce procédé est au fond le même que celui que M. Pasteur avait employé précédemment dans son travail sur les acides aspartique et malique, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 33 et 41. Seulement ici, les différences de solubilité devenant des caractères d'une importance capitale, il s'est appliqué à en rendre l'appréciation plus rigoureuse.

tion S, M. Pasteur s'applique d'abord à retirer progressivement, de chacune d'elles, des portions de plus en plus chargées du sel le moins soluble ζ, à quoi il parvient en leur faisant subir la série de dédoublements que je vais décrire.

Commençons par la masse A_1 qui s'est déposée la première. Pour régulariser les énoncés, je supposerai, qu'elle, et toutes les autres, contiennent chacune 2 kilogrammes de sulfamylate mixte. On la fait dissoudre tout entière, dans une quantité d'eau chaude juste suffisante pour la liquéfier; puis on laisse cette solution revenir tranquillement à la température ambiante. Le refroidissement lui fait abandonner peu à peu des cristaux, parmi lesquels les premiers qui se déposent sont nécessairement plus riches en sulfamylate le moins soluble que ceux qui restent dans l'eau mère. Quand ce dépôt s'élève environ à moitié de la masse A_1, ou par supposition à 1 kilogramme, on le retire, on le sèche par une forte pression, ce qui fournit une seconde masse B_1, que l'on traite comme la première. Cette seconde, dédoublée à son tour par la cristallisation, en fournit une troisième C_1, d'où l'on retire de même une quatrième D_1, et de celle-ci une cinquième E_1, en continuant de dédoubler toujours; de sorte que, d'après notre compte, cette cinquième E_1 se trouverait réduite à 125 grammes. Or, en mesurant la solubilité propre de ces dépôts successifs, on trouve qu'elle va toujours diminuant, et que sa variation devient de plus en plus faible quand on passe du précédent au suivant; de manière, qu'entre D_1 et E_1 par exemple, la différence, quoique réelle, est déjà fort délicate à constater. Ceci prouve donc que, dans ces derniers dépôts, le sulfamylate le moins soluble ζ est notablement plus abondant que l'autre; d'où il suit que cet autre Z, le plus soluble à la fois et le plus actif, doit, par compensation, prédominer dans leurs eaux mères. Arrivé là, on ne cherche plus à les épurer davantage en continuant de les dédoubler, parce que

leur peu de masse ne fournirait que des résidus trop minimes. Mais les autres masses A_2, A_3, . . . , A_m, traitées de la même manière que A_1, ayant donné une succession de dépôts pareils, on réunit tous ceux de même ordre de solubilité, ainsi que leurs eaux mères, jusqu'à ce que l'on obtienne un dépôt final dont la solubilité ne varie plus dans les opérations subséquentes. On conclut donc de cette constance que le sulfamylate le moins soluble ζ, y existe complétement isolé, et que, par compensation, l'autre Z l'est aussi approximativement que possible dans l'eau mère correspondante. Aux épreuves optiques, le premier se montre absolument inactif sur la lumière polarisée, et le second se montre spécifiquement plus actif, qu'aucune des masses mixtes A_1, A_2, . . . , A_m.

M. Pasteur n'a obtenu cette séparation complète des deux sulfamylates, qu'après avoir réitéré quinze, et quelquefois vingt fois la cristallisation des dépôts fournis par les dédoublements successifs. Les derniers ne peuvent donc être que de très-petites fractions des masses mixtes A_1, A_2,..., A_m, d'où on les retire; et ainsi, pour qu'ils s'élèvent à quelques centaines de grammes, il faut qu'elles en contiennent un bien plus grand nombre. C'est en prévision de ce résultat que M. Pasteur a jugé nécessaire d'établir l'ensemble de ses opérations sur une masse considérable d'alcool amylique brut.

Le grand nombre de dédoublements qu'il faut faire subir aux mélanges des deux sulfamylates pour les séparer entièrement l'un de l'autre a de quoi surprendre, quand l'expérience prouve que la solubilité propre du sulfamylate actif est deux fois et demie aussi grande que celle de l'inactif. En sorte que la même masse d'eau à zéro qui retient en solution 25 grammes du premier, ne retient que 10 grammes du second. Mais, comme le remarque M. Pasteur, la difficulté de la disjonction résulte de ce que ces deux sels isomères sont en outre complétement isomorphes;

c'est-à-dire que leurs cristaux ayant les mêmes formes, avec des angles identiques, peuvent s'unir en toutes proportions les uns aux autres, dans un même cristal; comme si les particules constituantes du sel le moins soluble, quand elles se séparent de l'eau mère, exerçaient sur celles du plus soluble une attraction à petite distance, qui en contraint un certain nombre de se joindre à elles, et de les accompagner dans leur solidification, malgré l'action dissolvante qui les retiendrait si elles étaient isolées; en même temps que le plus soluble en retient dans la solution un certain nombre de celles qui se déposeraient, si elles étaient seules. De sorte que, par cette réaction, la présence mutuelle des deux sels a le même effet que si la différence de leurs solubilités propres était beaucoup moindre qu'elle ne l'est réellement.

M. Pasteur fait remarquer qu'il n'en est pas ainsi, quand on réunit dans une même solution un corps actif et son correspondant inactif, pareillement isomères entre eux, et cristallisant sous les mêmes formes, distinctes seulement par la présence ou l'absence de l'hémiédrie non superposable. Alors, non-seulement le moins soluble cristallise toujours le premier en se séparant tout à fait de l'autre; mais même, dans certains cas, celui-ci semble être repoussé par lui dans le dissolvant. Car, après s'y être maintenu liquide tant qu'il était en sa présence, il se met à cristalliser abondamment dès qu'il est seul.

J'ai insisté sur ces détails, parce qu'ils se rattachent aux mystères de la cristallisation, l'un des phénomènes jusqu'ici les plus obscurs de la mécanique chimique, pour lequel l'action des corps sur la lumière polarisée devient entre les mains de M. Pasteur un nouveau moyen d'étude qu'il ne faut pas négliger.

Étant parvenu, par la longue série d'opérations que je viens de décrire, à se procurer des quantités suffisantes des deux sulfamylates, complétement séparés l'un de l'autre,

il extrait chimiquement de chaque groupe l'alcool amylique qui s'y trouvait combiné (1). Cela lui donne deux alcools amyliques, isomères entre eux, mais moléculairement distincts. L'un, retiré du sulfamylate le moins soluble, est absolument inactif sur la lumière polarisée; l'autre, retiré du sulfamylate le plus soluble, est lévogyre, et il est beaucoup plus énergiquement actif dans ce sens qu'aucun alcool amylique brut que l'on puisse se procurer. La distillation des matières fermentées d'où on le retire, quelle que soit leur nature, le donne donc toujours plus ou moins mélangé d'inactif.

Quand M. Pasteur eut isolé ces deux alcools, il leur appliqua le même système d'épreuves comparatives auxquelles il avait soumis les divers couples de produits actifs et inactifs que d'autres substances lui avaient fournies. Toutes les combinaisons où il put les engager lui présentèrent également la même composition, les mêmes propriétés physiques et chimiques, la même aptitude ou inaptitude à se former. Mais, par une exception qu'il n'avait pas ren-

(1) Le sulfamylate de baryte cristallisé a pour formule chimique, $BaO(C^{10}H^{11}O.2SO^3)+3HO$. Pour en retirer l'alcool amylique, on en forme une solution aqueuse dans laquelle on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré, qui s'empare de la baryte et se combine avec elle en un sulfate insoluble. Quand la disjonction est totalement opérée, ce que l'on reconnaît, parce que l'addition ultérieure de quelques gouttes d'acide sulfurique ne provoque plus un accroissement de précipité, on sépare le sulfate par la filtration, et l'on obtient une solution aqueuse d'acide sulfamylique, mêlée peut-être à un petit excès d'acide sulfurique. On introduit ce liquide dans un appareil à distillation continue, où on l'entretient en ébullition pendant quelques heures. Alors la combinaison alcoolique se décompose. L'alcool amylique se sépare de l'acide sulfurique, et se dégage en vapeurs, qui, condenseés, se rassemblent en une couche liquide que l'on voit surnager dans l'intérieur de l'appareil. On le retire par décantation, et on le distille une première fois à nu, puis une seconde sur la chaux, pour lui enlever toute l'eau qui n'y serait pas combinée. On l'obtient ainsi pur, ayant pour formule chimique $C^{10}H^{12}O^2$, ou ce qui revient au même $C^{10}H^{11}O.HO$, expression dont le premier facteur représente le groupe moléculaire qui possède le pouvoir rotatoire, et le communique à toutes les combinaisons où il entre, sans être décomposé.

contrée encore, les combinaisons de l'alcool actif avec des substances inactives ne montrèrent aucune trace de l'hémiédrie non superposable. Supposant, comme cela lui était arrivé dans d'autres cas, qu'elle pouvait y être latente, ou au moins occasionnellement possible, il employa vainement pour la faire naître les artifices qui lui avaient réussi alors. Enfin il eut recours à un procédé qui semblait devoir être plus efficace. Ayant formé les deux acides sulfamyliques, l'actif et l'inactif, il les combina séparément avec la Cinchonine, qui est une base active, ayant comme la plupart des corps actifs la faculté de communiquer l'hémiédrie non superposable à tous ses dérivés. Il obtint ainsi, avec les deux acides et avec leurs mélanges, des sels également admirables par la limpidité, le volume, la régularité de leurs cristaux. L'hémiédrie non superposable se montra dans tous, mais toujours la même, accusée par les mêmes faces dans les deux ordres de sels; la même encore dans les mélanges qu'on en formait dans toute proportion quelconque, en les dissolvant ensemble, puis les laissant cristalliser. Cette persistance à se maintenir sans changement parmi toutes les variations de quantité ou d'espèce du groupe amylique présent dans la combinaison, montrait bien que cet élément n'exerçait aucune influence capable de la modifier, encore moins de la faire naître, et que c'était la Cinchonine qui l'y apportait. Ce fait offrait donc une dérogation inattendue, et jusqu'alors unique, mais certaine, au caractère cristallographique qui avait si heureusement conduit M. Pasteur à ses premières découvertes, et dont il avait rencontré depuis tant d'autres utiles applications. C'est pourquoi il apporta autant de soin à spécifier les particularités de l'exception, qu'il en avait mis à signaler l'apparente généralité de la règle quand elle s'était présentée à lui.

Tel est le résumé de cette étude sur l'alcool amylique, chef-d'œuvre d'habileté et de patience, dont l'accomplissement a exigé de M. Pasteur plus d'une année de travail

continu. On a le regret de dire que les chimistes y ont fait généralement peu d'attention. Car ils ont continué depuis à soumettre l'alcool amylique des fabriques à une multitude d'épreuves, de combinaisons variées, et de spéculations théoriques, sans considérer qu'ils opéraient toujours sur des mélanges d'actif et d'inactif, en proportions capricieusement variables, et même sans paraître se douter qu'il en fût ainsi.

Pour peindre à l'esprit, par des images sensibles, les spécialités de constitution, dissymétrique ou symétrique, qui doivent mécaniquement être propres aux groupes moléculaires actifs ou inactifs sur la lumière polarisée, M. Pasteur a jugé utile de les désigner généralement par des dénominations tirées du sens dans lequel leur action optique s'exerce; et, d'après ce caractère conventionnel, il les range tous dans les quatre classes suivantes :

Corps actifs : Groupes moléculaires	Droits. Gauches.
Corps inactifs : Groupes moléculaires	Ni droits ni gauches *par nature* (exemple : l'acide aspartique artificiel). Ni droits ni gauches *par compensation* (exemple : l'acide paratartrique).

Ces dénominations permettent en effet d'énoncer très-clairement les états divers sous lesquels ces groupes interviennent dans les phénomènes optiques, et dans les combinaisons chimiques où on les engage, sans qu'ils se décomposent. Le genre d'influence qu'ils apportent dans ces combinaisons peut souvent faire comprendre, même pressentir, les conséquences physiques de leur présence.

L'expérience prouve qu'un même groupe moléculaire

peut sans se décomposer passer temporairement d'une des classes de ce tableau dans une ou plusieurs autres, par le seul changement momentané de sa température. Ainsi, d'après ce qu'on a vu dans la section I, § 12, quand la température de l'acide tartrique ordinaire surpasse 22 degrés centigrades, son groupe moléculaire, appartient à la première classe, celle des corps droits. A 22 degrés il entre dans la troisième, celle des corps neutres; aux températures plus basses il passe dans la deuxième, celle des corps gauches; et il reprend successivement ces divers états dans un ordre contraire, quand la température remonte progressivement aux mêmes degrés. Quels changements momentanés de configuration ou de structure interne éprouve-t-il, dans ces transitions? Nous n'en avons aucune idée. L'expérience prouve que ces mutations, temporairement imprimées aux groupes moléculaires, ne se communiquent pas aux cristaux formés dans ces diverses circonstances. Une solution aqueuse d'acide tartrique droit, étant soumise aux plus basses températures que l'on puisse artificiellement produire, les cristaux qu'elle dépose, sous cette influence, sont les mêmes qu'aux températures ordinaires. Ils n'offrent aucune trace d'hémiédrie gauche, comme M. Pasteur m'a dit l'avoir depuis longtemps constaté.

Nous avons vu aussi qu'en combinant des corps droits ou gauches, et leurs correspondants neutres, avec d'autres, pareillement neutres, et chimiquement différents, les produits isomères, provenant de ces alliances, ont présenté à M. Pasteur, une similitude générale de propriétés chimiques, modifiée occasionnellement dans les détails par des traits de dissemblance dont il a su habilement se servir, pour extraire ceux d'origine diverse, des systèmes mixtes où ils se trouvaient matériellement réunis. Mais il a vu se produire des disparités bien plus éloignées, et plus nombreuses, quand il a combiné les corps droits ou gauches d'un même couple, avec d'autres droits ou gauches, de composition chimique

différente, ce qui lui a donné quatre sortes distinctes de produits encore isomères entre eux. Car les dissemblances de formes cristallines, et de propriétés physiques ou chimiques, provoquées par ces associations de groupes moléculaires, ayant des facultés propres, contraires ou semblables, ont été telles, qu'on les aurait difficilement supposées compatibles avec les conditions de l'isomérie (1). Il a soumis à ces deux genres d'épreuves tous les produits naturels ou artificiels, jusqu'alors connus comme étant doués du pouvoir rotatoire moléculaire, et pouvant former les uns avec les autres des combinaisons cristallisables. Il a étudié et décrit minutieusement toutes les particularités physiques, chimiques, cristallographiques, provoquées par l'opposition ou l'identité de sens des groupes moléculaires qui se trouvaient ainsi réunis, sans perdre leur constitution propre. Les effets opérés dans l'un ou l'autre cas se sont montrés si constamment, et si manifestement dissemblables, que M. Pasteur a eu toute raison de les signaler comme fournissant un moyen assuré de constater l'existence, ou la non-existence du pouvoir rotatoire dans les substances dont la coloration serait trop forte, ou la quantité trop petite, pour que les épreuves optiques pussent leur être pratiquement appliquées.

Une classe de substances qui a offert à M. Pasteur les éléments d'expérimentation les plus heureusement variés, a été celle des alcaloïdes végétaux, dans lesquels, une longue suite d'observations publiées en 1843 par M. Bouchardat, avait fait connaître la réunion de deux propriétés que

---

(1) M. Pasteur a exposé ces faits dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 2 août 1852, et qui est inséré par extrait aux *Comptes rendus*, t. XXXV, p. 176. Il a été admirablement analysé, et résumé par M. de Senarmont dans un Rapport qui est également inséré aux *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 757. Le Mémoire même est imprimé en entier dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 437, sous ce titre : *Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique, et le pouvoir rotatoire moléculaire.*

la circonstance rendait singulièrement précieuse : d'être presque tous doués du pouvoir rotatoire moléculaire; et de former, soit avec les acides, soit avec les alcalis minéraux, des combinaisons temporaires, où ils entraient, et d'où ils sortaient sans être chimiquement altérés (1). L'utilité que M. Pasteur, pouvait en retirer à ce double titre, lui fit étudier avec un soin particulier ceux que l'on avait découverts dans les quinquinas, ou qu'on en pouvait dériver; et il les réunit en deux séries, individuellement isomères, dont il fit des applications trop importantes pour que j'omette de les mentionner (2).

QUININE et ses dérivés isomères.	CINCHONINE et ses dérivés isomères.
Quinine ↖ Déviation forte.	Cinchonine ↗ Déviation forte.
Quinidine ↗ Déviation forte.	Cinchonidine ↖ Déviation forte.
Quinicine ↗ Déviation faible.	Cinchonicine ↗ Déviation faible.

La quinicine et la cinchonicine sont toutes deux très-peu solubles dans l'eau et très-solubles dans l'alcool.

Chacune des deux dernières bases, que ses propres recherches l'avaient conduit à découvrir, lui a fourni un nouveau moyen de résoudre l'acide paratartrique en ses composants droit et gauche, par un acte de disjonction spontané, analogue à celui que lui avait présenté le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, mais avec l'avantage d'être beaucoup moins laborieux dans l'application.

Analogiquement à l'ancien procédé, la décomposition porte sur le paratartrate acide de l'une ou de l'autre base.

(1) Mémoire sur les propriétés optiques des alcalis végétaux, par M. Bouchardat. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 213-246.

(2) Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas, par M. L. Pasteur. *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 110. (Juillet 1853.)

Commençons par la cinchonicine. Pour obtenir son paratartrate, M. Pasteur forme d'abord une solution aqueuse d'acide paratartrique de dosage quelconque, dont il prend le poids total. Puis il en verse une certaine portion, moins que la moitié, dans une capsule dont la tare est connue, et il sature graduellement cette portion par de très-petites quantités de cinchonicine successivement introduites, jusqu'à ce que la solution se montre neutre aux réactifs colorés. Alors, il y ajoute une nouvelle dose de la solution acide primitive, égale en poids à celle qu'il avait neutralisée, ce qui double la quantité d'acide mise en présence de la base, après quoi il provoque la cristallisation par une évaporation lentement ménagée. Les premiers cristaux qui se déposent sont formés uniquement de tartrate acide gauche, parfaitement pur. Tout le tartrate acide droit reste dans la liqueur, et finit par se déposer plus tard en cristaux d'une forme très-différente des premiers. Les uns et les autres sont d'ailleurs très-bien formés. Le partage naturel qui s'est fait entre eux, a complétement dispensé du triage manuel, que l'ancien procédé de décomposition exigeait (1).

Avec la quinicine, la préparation se fait exactement de la même manière; et le résultat est aussi le même, dans un ordre inverse. Les premiers cristaux qui se déposent, sont uniquement formés de tartrate acide droit, et les derniers de tartrate acide gauche, ceux de chaque sorte parfaitement distincts entre eux, mais moins bien formés que dans le cas précédent.

---

(1) La théorie de ce partage est bien simple. Nommons b un équivalent chimique de la base employée, P un équivalent d'acide paratartrique non cristallisé, g un équivalent d'acide tartrique gauche, d un équivalent d'acide tartrique droit. P se compose de $\frac{1}{2}g + \frac{1}{2}d$. Or la solution entière contient $2P + b$ ou $g + d + b$; somme que la cristallisation sépare en $g + \frac{1}{2}b$, et $d + \frac{1}{2}b$; c'est-à-dire en tartrate acide gauche et tartrate acide droit de la base employée.

De là on voit que, dans ces expériences, l'inégale solubilité relative des deux tartrates est due à la nature des bases qu'ils contiennent, et non pas à l'identité ou à l'opposition de sens du pouvoir rotatoire des groupes moléculaires qui s'y trouvent associés; puisque ces dernières conditions restant les mêmes, l'ordre de la précipitation s'intervertit quand la base est changée.

Voici maintenant une autre découverte qui, dans l'ordre logique, fait suite à celle que je viens de raconter.

M. Pasteur ayant constaté l'existence d'un acide malique inactif, isomère de l'acide malique actif, les rapports chimiques de ce dernier avec l'acide tartrique, lui firent penser qu'il devait exister aussi un acide tartrique inactif, isomère du droit et du gauche. Il réussit en effet à l'obtenir, après beaucoup d'essais; et le procédé qui le lui donna, lui offrit en même temps un autre résultat non moins important auquel il ne s'était pas attendu.

La transformation qu'il voulait produire, lui avait paru pouvoir être provoquée, en soumettant l'acide tartrique actif à l'action prolongée d'une haute température, plus haute peut-être, qu'il ne la supporterait sans se détruire s'il était libre. Pour se ménager cette latitude, il opéra sur le tartrate droit de cinchonine, espérant que la présence de cette base rendrait l'acide tartrique assez stable, pour qu'en poussant l'action de la chaleur jusqu'au terme où elle se transforme en cinchonicine, l'influence modifiante pourrait se porter sur lui avant qu'il se décomposât. Les choses se passent en effet ainsi. Sous l'action graduellement croissante de la chaleur la cinchonine seule s'altère d'abord, et la combinaison devient du tartrate de cinchonicine. En continuant de chauffer, la cinchonicine elle-même, s'altère, perd de l'eau, se colore et se transforme en une matière d'apparence résineuse. Enfin, après que la température a été maintenue à 170 degrés pendant cinq ou six heures, il ne reste plus qu'une masse résinoïde, dont

l'aspect noirâtre annonce que l'alcaloïde commence à se détruire, et qu'ainsi l'action préservatrice qu'on en peut attendre est arrivée à son terme. On retire donc cette masse, et on la traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour en extraire, par le filtrage, tout ce qu'elle peut contenir de parties solubles. L'eau de lavage ainsi obtenue est acide. Quand elle est refroidie, on y ajoute une quantité de chlorure de calcium, suffisante, ou plus que suffisante pour la neutraliser. Il se forme immédiatement un précipité que l'on sépare par le filtrage. C'est du paratartrate de chaux. Dans les vingt-quatre heures suivantes, la liqueur filtrée donne un second dépôt cristallisé, qui est du tartrate de chaux inactif, complétement pur. On sépare la chaux de l'un et de l'autre, en la précipitant par l'acide sulfurique, et l'on retire ainsi du premier, de l'acide paratartrique résoluble à l'ordinaire en ses deux composants actifs droit et gauche; du second un acide tartrique inactif, isomère avec eux, cristallisant également bien, mais sous des formes non hémiédriques, en formant des sels qui, pour la beauté de leurs cristaux, ne le cèdent ni aux tartrates actifs, ni aux paratartrates inactifs.

L'acide tartrique gauche, soumis aux mêmes opérations que le droit, avec des précautions préservatrices semblables, donne identiquement les deux mêmes produits; savoir : de l'acide paratartrique résoluble en ses deux composants actifs droit et gauche, et de l'acide tartrique inactif, non décomposable en éléments actifs. Une particularité bien remarquable de ces métamorphoses, c'est que l'acide droit ou gauche qui se forme, ne se montre jamais isolé, mais combiné en poids égal avec son contraire qui lui a donné naissance; tout ce qui échappe à cette combinaison se constituant en groupes moléculaires individuellement symétriques et inactifs. Peut-être en serait-il autrement, si, comme M. Regnault le propose, chaque acide, droit ou gauche, était soumis à l'action prolongée de la chaleur,

étant dissous dans l'eau, sous une forte pression qui maintiendrait ses éléments chimiques réunis, en leur conservant la liberté de s'arranger en groupes moléculaires différents des primitifs. L'expérience mériterait bien d'être tentée.

Dès à présent, d'après l'ensemble des faits que M. Pasteur a découverts, l'acide tartrique nous présente à l'état de réalités observables les quatre sortes distinctes de corps isomères, tant actifs qu'inactifs, qu'il avait spéculativement énumérées dans le tableau que j'ai reproduit page 306; chacun d'eux, comme il l'avait prévu, communiquant ses facultés propres à toute la série de combinaisons dans lesquelles on peut le faire entrer, sans que le mode de groupement moléculaire qui le distingue soit physiquement changé, ou que les éléments qui le composent soient chimiquement désunis. Les acides aspartique et malique offrent chacun un autre exemple, mais moins complet, de ces différents états isomères; M. Pasteur n'ayant jusqu'ici découvert de chacun d'eux, qu'un des systèmes actifs, et son isomère inactif. Toutefois l'analyse fait prévoir avec une extrême vraisemblance l'existence des deux couples complémentaires, et le procédé proposé par M. Regnault serait peut-être le plus efficace pour décider leur formation.

Mais déjà les résultats que M. Pasteur a obtenus agrandissent considérablement les richesses de la chimie. Ils nous signalent comme essentiellement distinctes, d'innombrables séries de corps dont on ignorait l'existence, ou que l'on aurait crus identiques, tandis qu'ils ne sont qu'isomères; offrant d'ailleurs à l'observation attentive, des dissemblances de propriétés physiques, chimiques, cristallographiques, si nombreuses et si variées, qu'on les supposerait difficilement compatibles avec une isomérie rigoureuse. Et cependant toutes ces dissemblances ont pour cause unique la symétrie, ou la dissymétrie, de constitution intestine des groupes moléculaires isomères, dissymétrie pouvant les affecter dans un même sens, ou dans des sens opposés; toutes

circonstances que décèlent immédiatement les épreuves optiques faites sur la lumière polarisée, et dont l'effet se reproduit presque toujours dans les formes extérieures des cristaux de ces divers corps, comme M. Pasteur l'a constaté.

Une autre conséquence qui ressort de ces recherches, c'est l'importance qu'ont en elles-mêmes un grand nombre de propriétés des corps, regardées ordinairement comme secondaires, qui fournissent souvent au chimiste des moyens d'expérimentation très-efficaces, et qui, dans certains cas, sont assez puissantes pour rendre impossibles les combinaisons qu'il voudrait former. J'emprunterai aux travaux les plus récents de M. Pasteur un fait, qui mettra cette dernière particularité dans une entière évidence. Je l'exposerai presque dans les mêmes termes qu'il a employés pour le décrire.

On savait depuis longtemps, par une observation due à un fabricant de produits chimiques d'Allemagne, que le tartrate de chaux brut, provenant des fabriques, qui est presque toujours mêlé de matières organiques, étant abandonné sous l'eau en été, peut entrer de lui-même en fermentation, et se décomposer en produits de diverses natures. M. Pasteur a d'abord reproduit scientifiquement ce résultat, en opérant de la manière suivante. Il prend du tartrate droit d'ammoniaque cristallisé, parfaitement pur, identique, sauf cette dernière circonstance, au tartrate ordinaire du commerce; et, l'ayant dissous dans l'eau, il y ajoute une très-petite quantité de matières albuminoïdes, 1 gramme de ces matières suffisant pour 100 grammes de tartrate; puis le tout est placé dans une étuve. *Très-souvent*, la liqueur ainsi préparée, entre d'elle-même en fermentation; mais on peut toujours y provoquer ce phénomène, en y introduisant une excessivement petite quantité, seulement quelques gouttes, d'une liqueur semblable dans laquelle il s'est spontanément développé. Une fois ainsi établi, il continue de se maintenir jusqu'à la destruction

entière de l'acide tartrique. Quand l'opération est terminée, on trouve dans la liqueur restante une multitude de globules de levûre, organisés, qui ont dû s'y multiplier en s'alimentant des produits provenant de la fermentation, puisque l'excessive petite quantité de liquide fermenté que l'on a introduite dans la solution primitive, et qui a provoqué leur formation en si grand nombre, n'en contenait elle-même que des traces à peine perceptibles.

Dans tout cela, l'expérience ainsi conduite offre seulement la reproduction méthodique du fait déjà connu. Mais M. Pasteur a su en faire une application bien autrement importante. Au tartrate droit d'ammoniaque il substitue le paratartrate de la même base, qu'il soumet exactement à la même suite d'opérations. Il le dissout dans l'eau, y ajoute une petite quantité du même liquide qui a provoqué la fermentation dans l'épreuve précédente, et porte encore à l'étuve la liqueur ainsi préparée. Bientôt la fermentation commence à s'établir; elle se développe, s'accroît, et après un certain temps elle s'arrête. Alors des globules de levûre se sont formés et déposés en abondance. Ils sont de même espèce que dans le cas du tartrate droit. Ainsi le développement de la fermentation, sa marche, ses effets, tout semble pareil. Mais, si l'on étudie les détails de l'opération, par l'application suivie des épreuves optiques, on y découvre une particularité importante qui manquait dans l'autre. Avec le tartrate droit, la solution primitive exerçait sur la lumière polarisée une action dextrogyre, qui s'affaiblit progressivement à mesure que la fermentation se développe, et s'éteint comme elle, quand l'acide du tartrate est entièrement détruit. Avec le paratartrate il arrive tout autre chose. La solution primitive est d'abord inactive sur la lumière polarisée. Dès que la fermentation s'établit, elle acquiert une action lévogyre dont l'intensité va en s'accroissant toujours jusqu'à un maximum qu'elle atteint quand la fermentation s'arrête. Alors il ne reste plus de tartrate droit dans la liqueur, qui, réduite d'abord aux deux tiers par l'éva-

poration, puis mêlée à un volume égal d'alcool, fournit une belle cristallisation de tartrate gauche d'ammoniaque. Ainsi, ce tartrate qui était primitivement combiné avec le tartrate droit, en a été séparé par l'action des globules organisés qui ont provoqué la fermentation de son acide; et ces globules, après s'être alimentés et accrus aux dépens des éléments qui le composaient, ont trouvé le tartrate gauche inattaquable. Pourtant, cette différence absolue de puissance sur l'un, d'impuissance sur l'autre, a pour cause unique, le sens droit ou gauche de l'hémiédrie des groupes moléculaires, d'ailleurs isomères, et semblables, qui constituent ces deux corps. Qui se serait imaginé qu'une dissemblance de configuration, ou de constitution intestine, en apparence si minime, eût exercé dans le mécanisme des combinaisons chimiques une influence assez considérable, pour décider éventuellement leur possibilité, ou leur impossibilité. Cependant les recherches de M. Pasteur offrent une multitude d'autres exemples, moins saisissants peut-être, mais non moins réels de ce fait. Il arrive ici à la chimie ce qui est arrivé à l'astronomie. Au temps de Ptolémée, des différences d'observation qui ne montaient qu'à trois ou quatre minutes d'arc étaient négligées, et l'on employait leurs résultats comme équivalents. Tycho fit pénétrer les instruments dans ces amplitudes d'appréciation, et il y distingua des inégalités nettement définies. Bradley resserra ces limites jusqu'aux secondes de degré; et, dans ces secondes, il trouva deux des plus importants phénomènes que l'astronomie ait découverts, la nutation de l'axe terrestre et l'aberration de la lumière. De même, aujourd'hui que la chimie est parvenue à reconnaître, à diriger, à caractériser comparativement, les résultantes d'actions exercées par les diverses substances, prises en masses sensibles, la recherche des propriétés spécifiques, inhérentes aux corpuscules imperceptibles qui les composent, est son plus pressant besoin, et lui offre l'espoir des découvertes les plus profondes. Cette voie est, par exemple, la seule où, en s'aidant des

pouvoirs rotatoires et de la cristallographie comparée, elle puisse trouver dans une infinité de cas, des données sûres, pour répartir les formules symboliques de ses produits complexes, entre les groupes moléculaires qui les constituent réellement, ce qui est maintenant le sujet de tant d'interprétations contradictoires.

Comme complément de ces travaux, où la cristallographie et l'optique ont prêté un si puissant secours à la chimie, il me reste à signaler une curieuse et importante découverte due à M. le Dr HERMANN MARBACK de Breslau : *c'est l'existence du pouvoir rotatoire, dans plusieurs corps cristallisés du système cubique ou régulier, qui l'exercent en des sens divers, avec une égale intensité dans toutes les directions*, SANS LES POSSÉDER MOLÉCULAIREMENT.

Cette découverte, qui rappelle avec des particularités d'application différentes, les relations mystérieuses remarquées par M. Pasteur, entre certaines modifications extérieures des formes cristallines, et l'existence du pouvoir rotatoire moléculaire, offre un nouvel exemple de cette vérité si féconde et si fréquemment méconnue, que les diverses sciences expérimentales ne constituent pas des centres d'exploration d'idées ou de faits isolés entre eux ; mais qu'elles sont réellement comme les membres divers d'un même corps, ayant une vie commune, qui ne peuvent prospérer et se développer qu'étant réunis, et maintenus en communication continuelle par une circulation active, qui transporte incessamment, de l'un à l'autre, leur principe d'alimentation général. Les propriétés optiques découvertes par M. Marback, si on les considérait à ce point de vue étroit d'isolement, se présenteraient à l'esprit comme de simples particularités phénoménales, qu'un hasard heureux aurait fait apercevoir. Mais elles ont une tout autre valeur philosophique quand on les replace dans l'ensemble d'observations, et de faits antérieurs, dont elles ont été une conséquence naturelle ; en sorte que M. Marback les a vues et sai-

sies parce que tout cet ensemble lui était présent. C'est ce qui ressortira évidemment, pour notre instruction, comme à son honneur, du court récit que je vais faire.

Un savant, à qui l'universalité de ses connaissances scientifiques, jointe à la sagacité de son esprit, donne la rare faculté de saisir tout ce qu'il y a de nouveau ou de remarquable dans les objets qui passent sous ses yeux, M. Mitscherlich, avait le premier reconnu et annoncé, que les cristaux de chlorate de soude, quoique appartenant au système cubique ou régulier, présentent occasionnellement des formes hémiédriques, de celles que les cristallographes disent être *à faces inclinées*, dont l'existence semblerait, dans ce cas, déroger aux conditions régulières de dérivation que la symétrie du noyau primitif entraîne. Au mois de décembre 1846, cet illustre savant me fit l'honneur de m'apprendre, que ce même chlorate lui avait offert des phénomènes de polarisation du genre de ceux que j'ai appelés *lamellaires*, parce qu'ils se produisent dans le passage de la lumière à travers les plans de clivage, visibles ou invisibles, de beaucoup de corps du système régulier, et même dans quelques-uns des autres systèmes, où la double réfraction existe, mais assez faible pour ne pas les éteindre (1). Ces phénomènes se manifestent par la réapparition de la lumière en bandes ou plages diversement colorées, quand on interpose le cristal entre deux piles de glaces, ou deux prismes de Nichol, croisés à angles droits, ce qui permet à l'œil d'embrasser coniquement toute l'étendue du champ de vision. M. Mistcherlich ayant probablement employé cette disposition d'appareil, n'aperçut pas que, dans le cas particulier du chlorate de soude, la réapparition de la lumière entre les prismes croisés, est due, quelquefois en partie, souvent en totalité, à une action rotatoire qui est propre aux cristaux de ce sel ; spécialité qui, pour être saisie

---

(1) Mémoire sur la polarisation lamellaire. *Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 539 et suiv. (1842).

aurait exigé l'emploi d'un analyseur circulairement mobile. Je ne l'aperçus pas davantage, par la même cause, quand je rendis compte à l'Académie de l'observation de M. Mitscherlich, après l'avoir répétée aussi avec un analyseur fixe, sur les cristaux qu'ils m'avait envoyés (1). La valeur du signe de l'hémiédrie qui pouvait y rendre le pouvoir rotatoire présumable n'était pas encore découverte alors. Elle ne le fut par M. Pasteur que deux ans plus tard, et le hasard seul aurait pu donner l'idée de l'y chercher. Cette particularité importante resta donc cachée; comme le pouvoir rotatoire moléculaire le fut à Seebeck, par une cause pareille en 1816 (2).

Les choses en étaient demeurées là pendant sept années, lorsque, en 1853, un savant cristallographe allemand M. Ramelsberg, dans une série étendue de recherches de cristallographie chimique, reprit l'étude des formes du chlorate de soude. Il y confirma l'existence du genre d'hémiédrie *à faces inclinées*, que M. Mitscherlich y avait antérieurement découvert. Mais de plus, ce qui était tout à fait nouveau en cristallographie, et ce que l'on avait même supposé spéculativement impossible, il y trouva ce genre d'hémiédrie coexistant avec l'hémiédrie *à faces parallèles*. Cette découverte fit beaucoup de sensation parmi les cristallographes allemands. Mais, en la considérant au point de vue de son application physique, M. Marback y aperçut les éléments d'une induction à laquelle la remarque antérieure de M. Pasteur sur la valeur de l'hémiédrie comme signe physique donnait certainement beaucoup de force. Il reconnut que les deux genres d'hémiédries signalées par M. Rammelsberg, comme simultanément existantes dans le chlorate de soude, engendraient par leur combinaison des formes hémiédriques de

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 909.

(2) *Voyez*, à la suite de cet écrit, une Note ayant pour titre : *Sur un point de l'histoire de l'optique relatif à la polarisation de la lumière.*

sens inverse l'une à l'autre; constituant ainsi des couples de solides géométriquement symétriques, et tels que *chacun reproduit l'image de son conjugué vu par réflexion dans un miroir*. Ce sont là les termes exprès par lesquels M. Pasteur avait signalé les hémiédries *non superposables* qu'il avait trouvées constamment associées à l'existence du pouvoir rotatoire dans les cristaux qui le possèdent moléculairement. Ceci conduisait donc tout droit à chercher, si la relation du signe et de la propriété physique, subsisterait encore, dans le cas du chlorate. Pour le savoir, M. Marback forma une solution aqueuse de ce sel, puis en remplit un tube de 250 millimètres de longueur, qu'il introduisit dans un appareil de polarisation dont l'analyseur était circulairement mobile; et, sans doute à sa grande surprise, il trouva que cette solution était absolument dénuée de pouvoir rotatoire. Mais il restait du moins à constater dans le chlorate solide, les phénomènes de polarisation lamellaire que M. Mitscherlich y avait signalés. Interposant donc *dans son même appareil*, un des cristaux de ce sel qui se présentent naturellement en plaques à faces parallèles, il y revit effectivement ces phénomènes. Mais, ce qui était d'une bien autre importance, ils se montrèrent associés à une action rotatoire, dextrogyre ou lévogyre, semblable à celle qu'exercent les plaques de quartz perpendiculaires à l'axe de cristallisation, lorsque la lumière polarisée les traverse parallèlement à cet axe. D'ailleurs, comme M. Marback l'a soigneusement constaté, sous cette dernière condition de comparaison, tous les effets optiques sont pareils, sauf que l'intensité absolue de l'action rotatoire est plus faible dans le chlorate. Ainsi, dans une même plaque dextrogyre ou lévogyre, les plans de polarisation des divers rayons sont déviés exactement, ou très-approximativement, suivant la même loi que dans le quartz; et le sens de la rotation est également indiqué par le sens droit ou gauche de l'hémiédrie qui s'y montre dominante. De même aussi, dans

toutes les plaques de chlorate, droites ou gauches, la déviation angulaire imprimée au plan de polarisation d'un rayon de réfrangibilité fixe, est constamment proportionnelle à l'épaisseur de matière traversée; et, pour des cristaux de sortes semblables ou contraires, placés en succession, la déviation résultante, est, comme pour le quartz, proportionnelle à la somme ou à la différence des épaisseurs. Seulement, dans le chlorate, à cause de la symétrie de sa forme cristalline, ces conditions de proportionnalité sont exactement ou sensiblement les mêmes, quelle que soit la direction suivant laquelle la lumière les parcourt; et les phénomènes de dépolarisation qui en résultent sont également observables dans toutes les directions. Mais, dans le cristal de roche, je ne dis pas, ils ne se produisent, mais ils ne sont observables, que suivant l'axe de cristallisation, et dans une amplitude conique excessivement petite autour de lui. Car, dès que la ligne de vision sort de cet axe, une portion de la lumière transmise se partage entre les deux rayons réfractés, et s'y polarise fixement dans un plan parallèle ou perpendiculaire à la direction de la réfraction qui lui est imprimée; tandis que le reste, continuant de subir l'action rotatoire, acquiert des directions de polarisation progressivement variables, qui s'écartent de la primitive proportionnellement à la longueur du trajet parcouru. Or ce reste va sans cesse en s'affaiblissant, à mesure que l'obliquité sur l'axe augmente; et au delà d'un certain degré d'obliquité, d'autant moindre que la plaque mise en expérience est plus épaisse, il finit par s'éteindre entièrement *pour l'œil*; la totalité de la lumière transmise, s'étant, ou paraissant s'être répartie, entre les deux pinceaux qui ont subi l'une ou l'autre réfraction. C'est pour cela que le pouvoir rotatoire n'est pas immédiatement observable dans les cristaux à deux axes, même quand la matière qui les compose en est moléculairement douée, parce qu'il ne s'y trouve aucune direction suivant laquelle la double réfraction sort complétement nulle. Mais

ce pouvoir devient manifeste dans leur masse quand on y a détruit l'arrangement cristallin par la fusion, et amené la substance à l'état amorphe sans l'altérer chimiquement ; ce qui montre que la double réfraction est produite par un ordre de particules matérielles plus complexes, que ne le sont les groupes moléculaires qui constituent chimiquement les corps.

Les solutions de chlorate de soude présentent deux particularités phénoménales qui n'ont pas échappé à l'observation attentive de M. Marback. Toutes sont inactives sur la lumière polarisée ; et néanmoins, toutes, quand elles s'évaporent avec lenteur, déposent des cristaux des deux sortes, lévogyres et dextrogyres, que M. Marback estime être approximativement égaux en nombre. Les choses se passent encore ainsi, même quand la solution est entièrement formée de cristaux d'une seule sorte, comme M. Marback l'a reconnu, et comme je l'ai constaté après lui par une expérience très-décisive (1). Déjà, bien antérieurement à son Mémoire, et à la découverte cristallographique de M. Rammelsberg, qui lui a donné naissance, M. Pasteur, en 1851, avait observé des phénomènes absolument pareils dans les solutions aqueuses de formiate de strontiane, qui sont de même inactives sur la lumière polarisée, quoique les cristaux de ce sel présentent l'hémiédrie non superposable. « Nous voyons donc ici, disait M. Pasteur, l'hémié-
» drie non superposable exister dans des cristaux, sans y
» être accompagnée du pouvoir rotatoire moléculaire,
» comme le quartz en offre déjà un exemple. Si l'analogie
» avec le quartz était complète, le formiate de strontiane
» jouirait de la propriété rotatoire à l'état cristallisé ; et
» tantôt il l'exercerait à droite, tantôt il l'exercerait à
» gauche, comme les deux variétés plagièdres de quartz,

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 793. Communication d'une première lettre de M. Marback, 9 avril 1855.

» si toutefois l'existence des deux axes optiques dans le » formiate ne met pas obstacle au phénomène (1). » C'est effectivement ce qui arrive; mais j'ai cru devoir citer ce passage, qui présente une vue si nette du fait possible, et des conditions qui permettraient ou empêcheraient de l'observer. Je rappellerai en outre que, dans les expériences de M. Pasteur, le nombre relatif de cristaux droits ou gauches qui se sont déposés d'une même solution de formiate de strontiane, formée, soit avec les uns, soit avec les autres, s'est montré très-variable; et que, dans certaines cristallisations, presque tous étaient de même sens.

M. Marback a reconnu que les cristaux de plusieurs sels, autres que le *chlorate de soude,* et appartenant comme lui au système cubique ou régulier, exercent aussi le pouvoir rotatoire dans des sens opposés, droit ou gauche, sans que la substance qui les compose en soit moléculairement douée. Il mentionne en particulier, *le bromate de soude, l'acétate d'urane et de soude, le sulfantimoniate de soude.* Ceux-ci présentent également l'hémiédrie non superposable et reproduisent tous les phénomènes optiques et physiques du chlorate. Il n'y a de différence que dans l'intensité absolue de l'action rotatoire.

Pour tous ceux de ces cristaux sur lesquels l'hémiédrie est visiblement accusée, son sens, droit ou gauche, est invariablement le même que celui de la rotation qu'ils impriment aux plans de polarisation des rayons lumineux. Mais l'existence des facettes hémiédriques, est un accident rare; et le plus grand nombre des cristaux, quoique exerçant le pouvoir rotatoire, en sont dépourvus, M. Marback a trouvé un moyen simple et assuré de les faire naître. « Coupez, dit-il, soigneusement, avec un couteau, les » angles et les arêtes du cristal; puis mettez-le, ainsi mu- » tilé, dans une solution concentrée du même sel. Ce

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI, p. 98, 1851.

» cristal, en s'accroissant, forme de nouvelles faces qui » présentent l'hémiédrie *non superposable*, concordante » avec le sens du pouvoir rotatoire exercé. Dans le chlorate » de soude, je n'ai pas trouvé une seule exception à ces lois » de restitution et de concordance, quoique j'aie réitéré » l'épreuve sur plusieurs centaines de cristaux de ce » sel (1). » Ces derniers résultats sont tous aussi curieux et imprévus que le fait même de l'action rotatoire exercée *dans un sens défini*, droit ou gauche, par des masses cristallines, composées comme celles-là, au moins pour nos sens, de corpuscules matériels infiniment petits, ayant individuellement des formes symétriques, telles que l'octaèdre régulier ou le cube, et dont la symétrie de configuration se fait généralement sentir, dans tous les solides de formes variées qu'elles engendrent par leur agrégation spontanée. Car, s'il nous est jusqu'à présent impossible de concevoir comment des masses ainsi constituées, peuvent agir dissymétriquement sur la lumière polarisée, il ne l'est pas moins de comprendre que ce soit toujours par des agrégations non symétriques qu'elles se complètent, surtout qu'elles commencent à se compléter, après qu'on les a tronquées.

Parmi les variétés de cristaux que M. Marback a étudiés, plusieurs lui ont présenté occasionnellement des phénomènes de polarisation lamellaire, comme M. Mitscherlich en avait déjà remarqué dans le chlorate de soude; et ils s'y sont trouvés associés aux phénomènes de la polarisation rotatoire. Mais ces deux genres d'effets, provenant de causes diverses, ont des caractères propres, d'après lesquels

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIII, p. 705 et 800. Communication d'une deuxième lettre de M. Marback, 13 et 27 octobre 1858. *Voyez* aussi à cette dernière date, une Note de M. Pasteur, p. 775, et une de M. de Senarmont, p. 799, écrites à l'occasion de cette lettre de M. Marback.

on peut toujours les reconnaître quand ils existent, et les distinguer l'un de l'autre quand ils sont réunis.

En voyant des cristaux de même nature, appartenant au système régulier, exercer des actions de sens contraire sur la lumière polarisée qui les traverse, M. Marback a pensé qu'il pourrait bien s'en rencontrer aussi, dans ce même système, qui présenteraient des oppositions analogues dans leurs propriétés thermo-électriques, et l'expérience a confirmé cette prévision (1). On a donc là un nouvel exemple de ce fait remarquable, que des particules cristallines de même nature, individuellement symétriques dans leur configuration propre, puisqu'elles appartiennent au système régulier, peuvent, en s'agrégeant, former des ensembles doués de propriétés physiques contrastantes entre elles. Le mode suivant lequel une telle dissymétrie s'engendre et se propage dans des assemblages de particules ainsi constituées, offre sans doute un des plus curieux mystères qui nous restent à découvrir, avec tant d'autres, dans le mécanisme de la cristallisation.

Je viens de résumer, dans les pages précédentes, les principales découvertes dont les pouvoirs rotatoires moléculaires ont été jusqu'ici l'instrument, ou l'occasion. Je me suis particulièrement attaché à celles qui m'ont paru offrir des séries continues de faits nouveaux, progressivement dérivés les uns des autres par l'application d'une même idée suivie avec persévérance, et jetant, dans l'avenir, des semences fécondes de développements ultérieurs. Peut-être, à l'étranger surtout, s'en est-il fait d'autres que j'aurais dû comprendre dans ce cadre, et qui me seront restées inconnues. Si je suis tombé dans cette faute, personne n'aura plus de regret que moi de les avoir ignorées, et de les avoir ainsi involontairement omises. Mais l'âge use le zèle d'appren-

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 705. Communication d'une troisième lettre de M. Marback.

dre, comme il en affaiblit la faculté. Tout incomplète que cette revue rétrospective pourra paraître, je ne l'ai pas rédigée sans une grande fatigue; et ce sera probablement mon dernier adieu aux sciences que j'ai tant aimées.

24 mai 1860.

APPENDICE SUR UN POINT DE L'HISTOIRE DE L'OPTIQUE relatif aux phénomènes de polarisation de la lumière,

Par M. BIOT.

Extrait des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 962-975, séance du 28 novembre 1842.

« Je demande la permission de déposer, dans les archives de l'Académie, trois lettres qui m'ont été adressées par Seebeck pendant les deux premiers mois de l'année 1816. J'y ai joint leur traduction exacte, que notre confrère, M. Regnault, a eu la bonté de faire. Elles sont relatives aux expériences qui occupaient Seebeck à cette époque, et parmi lesquelles il y en a qui se rapportent à la polarisation opérée par certains fluides, comme je l'ai mentionné à la page 542 du IV[e] volume de mon *Traité de Physique*, publié dans cette même année 1816. Seebeck m'avait adressé une quatrième lettre sur les mêmes objets, à une époque intermédiaire entre celles-ci. Mais je l'avais donnée à une personne qui n'est plus, et on ne l'a pas retrouvée dans ses papiers, de sorte qu'elle l'a vraisemblablement échangée pour quelque autre autographe. Toutefois, celles que j'ai conservées suffiront pour le but que je me suis proposé ici.

» Ce but est d'établir, avec plus de précision qu'on n'a

pu jusqu'à présent le faire, la part qui doit être attribuée à Seebeck dans la découverte de l'action polarisante des corps liquides, question qui a été rappelée récemment à l'Académie par les recherches analytiques d'un de nos confrères sur ce phénomène. Quoique la discussion que je vais en faire porte sur des travaux déjà éloignés, je tâcherai qu'elle ne soit pas dépourvue d'un intérêt physique actuel.

» Ce genre d'action fut amené sous mes yeux, dans le mois d'octobre 1815, par des expériences qui avaient un tout autre objet. Mais une réunion de circonstances favorables m'avaient préparé à le saisir. D'abord, j'observais avec l'appareil à cercle divisé qui m'a toujours servi, et qui donne le sens, ainsi que la mesure, des déviations survenues dans la polarisation primitive. Je l'avais employé en 1813, pour étudier la dispersion opérée dans les plans de polarisation par les plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe, dispersion que M. Arago avait découverte deux ans auparavant. J'avais reconnu ainsi que, pendant la rotation du prisme biréfringent qui sert pour analyser la lumière transmise, les teintes parcourues par l'image extraordinaire suivent des périodes constantes, définissables, qui, lorsque la dispersion n'est pas très-étendue, conduisent toujours cette image à un minimum d'intensité distinct, où la déviation devient exactement proportionnelle à l'épaisseur des plaques traversées. Mais, dans les plaques extraites de diverses aiguilles, ces phénomènes, quoique identiques pour leur mode de succession, présentaient une opposition absolue de sens; s'opérant par un mouvement du prisme dirigé tantôt de la gauche vers la droite, tantôt de la droite vers la gauche de l'observateur. De sorte qu'en superposant deux plaques à actions contraires, l'effet résultant correspondait à la différence de leurs épaisseurs; et, avec des épaisseurs égales, le rayon transmis sous l'incidence normale se trouvait complétement ramené à son sens de polarisation primitif. Je savais enfin,

par les expériences antérieures de M. Arago, et par les miennes propres, que ces actions s'exercent indépendamment de la double réfraction résultante de la constitution cristalline, qui ne fait que les affaiblir quand elle se mêle avec eux; de sorte qu'ils pouvaient bien exister sans elle. Les résultats que je viens de rappeler furent présentés à l'Académie le 31 mai 1813, et ils sont imprimés sous cette date dans le volume de ses Mémoires qui a paru en 1814.

» Préparé par les recherches précédentes, dès que je vis paraître à travers un liquide, des images colorées produites par son action polarisante, je compris tout de suite qu'elles ne pouvaient résulter que d'actions analogues, dont les effets devaient être soumis aux mêmes lois de constance pour la marche des déviations, ainsi que de proportionnalité aux épaisseurs des plaques traversées. Je constatai aussitôt la vérité de ces inductions à l'aide de mon appareil divisé; puis je cherchai, et trouvai bientôt, des liquides dont le pouvoir présentait la même opposition de sens que j'avais reconnue dans les plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe, tirées de diverses aiguilles. J'en inférai donc qu'on pourrait combiner de même les effets de ces pouvoirs opposés ou semblables, et les faire agir par différence ou par somme sur un même rayon polarisé, en le transmettant à travers le système total des liquides, soit successivement, soit à l'état de mélange. Les faits ayant encore confirmé ces conséquences, je les présentai à l'Académie dans ses séances des 23 et 30 octobre 1815, en les résumant dans cette loi générale : « Si l'on prend deux liquides » qui fassent ainsi tourner les plans de polarisation en » sens contraire, qu'on évalue par l'expérience l'intensité » absolue de leur action individuelle, et qu'on les mêle » dans des rapports de volumes inverses de ces intensités, » on produit des mélanges neutres » (c'est-à-dire que le rayon transmis se trouve ramené à sa polarisation primitive après les avoir traversés). Cet énoncé des phénomènes

fut publié dans le *Bulletin de la Société Philomathique* pour décembre 1815, avec l'indication du petit nombre de liquides où je les avais jusque-là reconnus.

» Quoique j'eusse compris l'importance qu'ils recevaient de leur nature moléculaire, plusieurs années se passèrent avant que je pusse réussir à en développer les applications. Je fis seulement un premier pas vers ce but en 1818, en analysant avec plus de soin les déviations opérées par les plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe. Je fus ainsi conduit à découvrir leurs relations numériques pour les rayons de réfrangibilités diverses ; à constater l'identité sensiblement exacte de ces relations dans tous les liquides actifs que je connaissais alors ; à établir plus rigoureusement le caractère moléculaire de l'action ; à suivre ses effets dans une combinaison chimique, le camphre artificiel de térébenthine ; et à prouver son existence dans des vapeurs en mouvement. Mais ce n'étaient là que des confirmations du fait primitif, qui ne pénétraient pas plus profondément dans son essence intime, et ne le rendaient pas plus fécond.

» Je ne pus franchir cette borne qu'en 1832, après quatorze années de réflexions et d'essais. J'y parvins, en tirant de mes expériences de 1818 l'expression mathématique des teintes des images développées dans les diverses positions du prisme analyseur, et en donnant aux observations plus de délicatesse par le soin que je pris de les faire dans l'obscurité. Le calcul m'indiqua ainsi que, dans tous les liquides incolores, où les plans de polarisation se dispersent sensiblement comme dans le cristal de roche, le mouvement rotatoire du prisme analyseur amène toujours l'image extraordinaire à une certaine teinte de transition, parfaitement définie et facile à reconnaître, dont la déviation coïncide exactement avec celle des rayons jaunes simples, et correspond à ce même minimum que mes premières observations m'avaient fait entrevoir avec des caractères bien plus

restreints; de sorte qu'elle est de même proportionnelle aux épaisseurs dans les plaques de même nature. Cet indice, d'une sensibilité excessive, appliqué par un mode d'observation devenu infiniment plus délicat que je ne l'avais eu jusqu'alors, me montra l'existence des propriétés rotatoires dans une multitude de liquides où je ne l'avais jamais soupçonnée, et m'en donna aussi des mesures bien plus précises. L'usage que j'en fis presque aussitôt après, avec M. Persoz, pour analyser les modifications de la fécule et de la gomme par les acides, m'ouvrit, pour ainsi dire, la voie des applications chimiques, en m'apprenant à rechercher surtout celles où les réactions s'opèrent avec une lenteur qui permette de suivre leurs phases successives. Les caractères de dispersion spécialement propres à l'acide tartrique, et si singulièrement modifiables dans les diverses combinaisons où on l'engage, étendirent ce champ de recherches fort au delà de ce qu'il peut m'être donné de parcourir par mes efforts individuels; de sorte qu'il ne me resta plus qu'à y choisir les exemples les plus convenables pour établir les formules fondamentales des applications ultérieures, et en faciliter ainsi qu'en légitimer l'emploi dans les problèmes de chimie.

» Je supplie l'Académie de m'excuser si j'ai rappelé cette longue série de détails qui ont passé depuis tant d'années sous ses yeux. Elle verra, j'espère, dans un moment, qu'ils étaient nécessaires pour apprécier équitablement ce qu'un savant aussi inventif que l'était Seebeck, a fait, et a pu faire, dans cette même voie de recherches, avec des procédés d'investigation beaucoup moins généraux et moins sensibles, pendant le peu de temps qu'il leur a donné. J'établirai cette appréciation par les lettres mêmes qu'il m'écrivit à cette époque, et que je représente aujourd'hui. Si l'on s'étonne que je veuille la fonder sur ces seuls documents, je répondrai qu'il n'en existe pas d'autres par lesquels on puisse voir à quelle occasion, dans quel temps, avec quelles

particularités, ces phénomènes se sont présentés à lui. Et la mention que j'ai dû en faire dans mon *Traité de Physique,* sans même que Seebeck m'en eût exprimé le désir, constitue aujourd'hui l'unique témoignage qui atteste qu'il s'en soit jamais occupé.

» Pour comprendre le système d'idées dans lequel il était lorsqu'il les aperçut, il faut recourir à un premier Mémoire sur la réflexion et la réfraction de la lumière, qu'il publia, en 1813, dans le *Journal de Chimie et de Physique* de Schweigger. Il reproduisit d'abord les propriétés fondamentales découvertes par Malus, en se servant, comme lui, de glaces réfléchissantes et de piles réfringentes, disposées rectangulairement ou parallèlement. Mais il ne les étudia que dans ces deux relations de position uniques, sans suivre le physicien français dans la généralité de conception et d'expression mathématique qu'il en a donnée. Seebeck reproduisit pareillement l'expérience de M. Arago sur le développement des couleurs opéré par les lames minces de mica ou de chaux sulfatée, lorsqu'on les interpose sur la route du rayon dans ces appareils. Mais la fixité de position relative de leurs éléments ne lui permit pas d'apercevoir le sens de polarisation apparent des teintes, ni leur rapport avec les épaisseurs des lames, ni leur périodicité. Et ce fut encore ce même mode d'observation restreint, dont il se servit toujours, qui l'empêcha d'apercevoir les vrais caractères des phénomènes de polarisation opérés par les fluides quand ils se présentèrent à lui.

» Toutefois, chose singulière, ce fut aussi là ce qui lui fit faire une très-belle observation. M. Arago avait constaté que des corps non cristallisés, par exemple certaines plaques épaisses de verre, agissaient sur les rayons polarisés, à la manière des lames minces de chaux sulfatée ou de mica ; et il avait remarqué que cette action était différente en divers points de leur masse. Seebeck, voulant répéter cette expérience, introduisit de pareilles plaques

entre ses piles, croisées rectangulairement. Et, comme la disposition de cet appareil lui donnait un champ de vision conique, il aperçut du même coup d'œil tout l'ensemble du phénomène, c'est-à-dire ces belles figures diversement colorées, distribuées dans toute l'étendue des plaques, avec des formes ainsi que des teintes symétriquement relatives à la configuration du système où elles se produisent. Il observa ainsi leur distribution quadrangulaire dans les plaques carrées, circulaire dans les rondes, trigone dans les triangulaires, et variable d'arrangement, comme aussi de couleurs, quand on tournait les plaques dans leur propre plan. Il appela ces apparences *figures entoptiques*, c'est-à-dire *vues à l'intérieur des corps*. Il constata en outre que, si l'on enlevait une portion des plaques par une fracture, il s'opérait des mutations soudaines et générales dans la nature des teintes, et dans la configuration des lignes colorées que le système total présentait.

» Seebeck avait conçu l'opinion fort juste que ces phénomènes résultaient d'une tension inégale des parties des plaques où on les observe. Il me confia cette idée dans les premières lettres qu'il me fit l'honneur de m'écrire ; et dans une de celles que je dépose ici, datée du 8 février 1816, il m'apprit qu'il l'avait confirmée par l'expérience, en modifiant les figures entoptiques déjà formées, ou les faisant naître, par l'application d'une pression artificielle, dans des plaques de verre et de gomme arabique. Il ajoute, comme preuve ultérieure, qu'il a vu se développer des figures analogues dans des plaques de verre chauffées et refroidies rapidement. Il ignorait probablement que, dès l'année 1814, le docteur Brewster avait produit ces derniers phénomènes de la même manière ; et, en publiant les résultats du savant anglais avec les siens dans mon *Traité de Physique,* je crains d'avoir omis cette distinction : je saisis avec plaisir l'occasion, quoique tardive, de réparer cette faute involontaire.

» La même idée avait conduit Seebeck à penser que les cristaux biréfringents devaient aussi produire des figures entoptiques, dans leur état naturel, en vertu de la seule inégalité d'agrégation de leurs molécules autour de l'axe de cristallisation, que l'on supposait alors être toujours unique. Et, en interposant des plaques de spath calcaire, dans son appareil à piles croisées, pour en chercher la confirmation, il aperçut les anneaux colorés qui se développent lorsque le faisceau conique de lumière polarisée qui arrive à l'œil, traverse ce cristal suivant des directions voisines de son axe. Il me fit part de ces résultats dans une lettre que je dépose, et qui est datée du 30 décembre 1815. Mais je lui répondis qu'on avait déjà présenté ici, un mois auparavant, une observation semblable, où l'on avait donné la détermination mathématique des teintes des anneaux, en fonction de la direction des rayons qui les forment, et de l'épaisseur que ceux-ci parcourent dans la plaque traversée. J'ignorais alors que Wollaston nous avait précédés tous deux dans la manifestation du phénomène.

» Ce fut dans le cours de cette correspondance, et je crois au commencement de février 1816, que je l'informai des phénomènes de polarisation opérés par les fluides que j'avais présentés à l'Académie vers la fin d'obtobre 1815, et qui étaient alors imprimés, sous cette date, dans le *Bulletin de la Société Philomathique,* pour le mois de décembre de la même année. Je ne puis me rappeler, après tant de temps, si cette communication précéda ou suivit de quelques jours celle qu'il me fit lui-même, qu'en interposant des plaques d'essence de térébenthine entre ses piles croisées, ce liquide rétablissait la transparence, comme aurait pu faire un corps cristallisé. Mais, en lui annonçant ces phénomènes, je lui décrivis l'appareil général à rotation circulaire, dont je faisais constamment usage, et qui était indispensable pour découvrir le sens des déviations vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, pour mesurer

leurs valeurs angulaires, reconnaître leur rapport de proportionnalité avec les épaisseurs, et calculer les proportions dans lesquelles il faut mêler les liquides à rotations contraires afin d'en former des systèmes neutres, c'est-à-dire qui ramènent à la polarisation primitive le rayon qui les a traversés. En effet, par la limitation de son appareil, et par l'ignorance où il était des déterminations antérieurement obtenues sur le mouvement des plans de polarisation dans les plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe, ainsi que de l'opposition qu'on avait constatée dans leur sens d'action, la restitution partielle de la visibilité, par la présence des liquides entre ses piles, fut presque la seule particularité du phénomène qu'il lui fut possible d'apercevoir. C'est ce que l'on reconnaîtra évidemment par la réponse qu'il m'adressa sur ce sujet, le 26 février 1816, et dont je rapporte ici la traduction complète, en l'accompagnant de notes marginales pour éclaircir quelques-uns des détails qu'elle contient. Cette lettre, postérieure de quatre mois à la communication que j'avais faite à l'Académie, mais dont il n'avait aucune connaissance, montrera le point précis auquel il était arrivé par ses expériences propres, et par ses seules conceptions.

TEXTE DE LA LETTRE.	REMARQUES EXPLICATIVES.
« Nuremberg, 26 février 1816. » J'ai reçu en son temps votre » lettre du 5 février, mais plusieurs occupations m'ont empêché de vous répondre plus » tôt. J'ai cru convenable de répondre quelques mots à M. Delambre lui-même, et je prends » la liberté de les joindre à cette » lettre (1). Je vous suis fort » reconnaissant pour les observations très-intéressantes que	(1) M. Delambre lui avait probablement écrit pour le remercier de la communication de ses expériences, que Seebeck m'avait chargé de pré-

» vous m'avez communiquées.
» Je ne suis pas encore parvenu
» à répéter, par le procédé que
» vous m'avez indiqué, vos ex-
» périences sur la solution de
» camphre dans l'essence de té-
» rébenthine (2) Je trouve ce-
» pendant que mes expériences
» sur le camphre et l'essence de
» térébenthine coïncident beau-
» coup (sehr übereinstinmen)
» avec les vôtres (3). Comme
» plusieurs huiles renferment
» du camphre, mon attention
» s'est tout de suite dirigée vers
» ce dernier corps Il m'a paru
» que l'action des huiles de té-
» rébenthine et de menthe poi-
» vrée pouvait tenir à ce qu'elles
» renfermaient naturellement
» un camphre; mais je recon-
» nus bientôt que cela n'était
» pas. Je trouvai que le cam-
» phre à l'état solide, placé en-
» tre les deux piles croisées,
» s'illuminait; que le camphre
» fondu, et à l'état liquide, ren-
» dait la transparence aux piles,
» quoique d'une manière plus
» faible que l'essence de téré-
» benthine prise à même épais-
» seur (4). Mais le camphre
» dissous dans l'essence de téré-

senter à l'Académie, ce dont je m'étais acquitté.

(2) Il veut parler des indications que je lui avais transmises sur l'emploi de l'appareil à rotation circulaire pour mesurer le pouvoir de déviation propre à chaque liquide, et pour en conclure les proportions exactes qui produisent, par leur mélange, des systèmes neutres. L'exemple qu'il cite est celui que j'avais donné dans le *Bulletin de la Société Philomathique*, et que je lui avais mentionné.

(3) On a traduit le mot allemand par sa signification la plus probablement intentionnelle. Si on l'a fidèlement saisie, je dirai que Seebeck, n'ayant pas répété l'expérience qui donne les mesures des déviations, n'a pu apprécier la coïncidence de nos résultats que dans les limites du système d'idées qu'il s'était formé de ces phénomènes.

(4) Le camphre solide agit sur les rayons polarisés en vertu de l'état

» benthine affaiblissait la propriété de cette dernière, de » rétablir la transparence ; et » cela d'autant plus qu'il entrait » en proportion plus grande » (dans le système mixte). J'en » étais là lorsque je reçus votre » dernière lettre. Ces expériences » montraient déjà qu'il existait » entre le camphre et l'essence » de térébenthine une » espèce d'opposition, quelle » qu'en soit d'ailleurs la cause (5). » Vos observations m'ont conduit » à faire les deux expériences » suivantes : 1° à une » solution de camphre dans » l'essence de térébenthine qui » ne rétablissait plus la transparence » des piles croisées, » j'ajoutai une nouvelle quantité » de camphre, une quantité » aussi grande que l'essence pouvait » en tenir en dissolution à » une température de 35 à » 40 degrés Réaumur. La liqueur » rétablit alors la transparence. » Cette expérience » confirme de la manière la plus » nette votre observation, qu'il » y a un point de neutralité ; si » ce point est dépassé, alors le » corps en excès commence à » agir (6), 2° de l'huile de térébenthine » et du camphre (en » solution) dans deux verres » séparés, d'égale grandeur, » ayant environ un quart de

cristallin de ses parties constituantes, au lieu qu'après avoir perdu cet état par la liquéfaction, il agit en vertu de son pouvoir rotatoire moléculaire. Mais Seebeck ne pouvait pas faire cette distinction, parce que son appareil confondait ces deux genres d'effets dans une apparence commune.

(5) Il ne pouvait en effet reconnaître cette cause, puisqu'il n'avait pas observé l'opposition de sens des pouvoirs moléculaires exercés par les deux corps.

(6) Ce fait se conclut bien plus rigoureusement de l'opposition de sens qui existe entre les deux pouvoirs, comme on l'a exprimé dans la Note insérée au *Bulletin de la Société Philomathique*.

» pouce de diamètre, parurent » obscurs entre deux piles croi- » sées, et je ne pouvais recon- » naître à travers (ce système) » des objets suffisamment éclai- » rés (7).

» J'ajouterai quelques autres » observations. Non-seulement » le camphre, mais aussi le su- » cre (dissous) présentent aussi » une action contraire à l'es- » sence de térébenthine (8). Le » sucre cristallisé, bien trans- » parent, se comporte entre les » piles à la manière des cristaux » biréfringents; et j'ai très-bien » reconnu la duplication des » images à travers un prisme de » sucre. Le sucre dissous dans » l'eau rétablit la transparence » entre les piles croisées, et » cela d'autant mieux qu'il y a » plus de sucre dans la dissolu- » tion; et il diminue la trans- » parence des piles dans leur » position parallèle (9). Si l'on » place une dissolution de sucre » au-devant d'un verre rempli » d'essence de térébenthine, les » deux liqueurs paraissent non » transparentes entre les deux » piles croisées, de même que » cela a lieu dans les mêmes » circonstances pour une disso- » lution de camphre dans l'al- » cool, placé derrière une cou- » che d'essence de térében- » thine (10). La propriété que

(7) Ceci est encore une conséquence de l'opposition des pouvoirs moléculaires; et la proportion relative des deux corps qui peut rendre au rayon transmis sa polarisation primitive, s'en conclut bien plus exactement que par cette épreuve.

(8) Comme l'existence de la propriété rotatoire dans une substance aussi commune que le sucre m'a paru devoir être très-commode pour varier les expériences, j'ai saisi la première occasion de la mentionner dans le *Bulletin de la Société Philomathique*, en la rapportant à Seebeck (1816, page 125). J'en fis alors usage dans une Note où j'annonçais l'opposition de pouvoir qui existait entre le sucre de canne et la gomme arabique. Mais je n'avais pas encore, à cette époque, des procédés d'observation assez délicats pour apercevoir l'inversion de pouvoir que le sucre de canne éprouve par la fermentation.

(9) L'action du sucre cristallisé solide, et celle du même sucre dissous, sont de nature distincte : la première dissimule la seconde et la fait disparaître quand elles coexistent; mais celle-ci se montre seule dans le sucre solide *non cristallisé*; et elle y est de même intensité qu'à l'état liquide, parce qu'elle y est indépendante de l'état d'agrégation.

(10) Cette compensation n'a pas

» possède l'essence de térében-
» thine de rétablir la transpa-
» rence est également diminuée
» par l'addition d'une petite
» quantité de résine. Même,
» l'essence qui a été obtenue
» par distillation avec l'eau, agit
» moins efficacement que celle
» qui a été immédiatement dis-
» tillée. Le camphre dissous
» dans l'acide nitrique agit très-
» énergiquement. J'ai indiqué,
» dans une de mes précédentes
» lettres (11), plusieurs huiles
» qui rétablissent la transpa-
» rence. Si l'on fait agir l'une
» de ces huiles, par exemple
» celle de menthe poivrée, con-
» jointement avec de l'essence
» de térébenthine, ces deux
» huiles étant renfermées dans
» des vases particuliers, les ob-
» jets paraissent beaucoup plus
» nets qu'avec une seule des
» deux huiles (12). L'huile de
» cèdre, combinée de même
» avec l'essence de térében-
» thine, produit un effet pareil.
» Ces huiles agissent donc de la
» même manière que l'essence
» de térébenthine, car cette der-
» nière éclaircit le champ pro-
» portionnellement à son épais-
» seur (13). Plusieurs autres
» huiles exercent des actions
» semblables : les huiles ci-
» après désignées ne rétablissent
» pas la transparence : ce sont

lieu généralement, mais seulement pour une proportion des épaisseurs des deux liquides, réciproque à leurs pouvoirs propres de déviation.

(11) Probablement dans celle qui n'est plus en ma possession.

(12) Ceci est une conséquence de l'identité de sens des deux pouvoirs. Le faisceau polarisé qui a traversé les deux liquides, a ses plans de polarisation plus déviés que s'il n'en traversait qu'un seul. En conséquence, il donne entre les piles une image extraordinaire plus intense, dans les limites d'épaisseur restreintes que Seebeck employait.

(13) Cette expression de proportionnalité ne doit pas être prise dans une acception rigoureuse. Il fallait dire, d'autant plus que l'épaisseur est plus grande; et même, avec cette extension, l'accroissement de la

» celles d'hysope, d'origan, de » cerfeuil, de camomille, d'œil- » let, d'anis, de thym, de mille- » fleurs (Anthos), de cumin, » de cajeput, de marjolaine, de » bergamote, de lavande, de » cassia, d'aneth, de valé- » riane (14). Le baume de co- » pahu est également sans ac- » tion. L'huile de succin blanc » paraît avoir une action fai- » ble; mais cela demande à être » examiné de nouveau. L'huile » de pétrole blanc n'agit pas. Je » n'ai pas eu l'occasion d'es- » sayer l'huile de naphte. Toutes » ces observations réclament de » nouvelles recherches chimi- » ques; j'espère qu'elles seront » bientôt entreprises par quel- » qu'un de vos habiles chi- » mistes.

» Vous annoncez dans votre » dernière lettre que des dis- » ques de cristal de roche pré- » sentent des oppositions sem- » blables à celles que l'on » reconnaît dans le camphre et » l'essence de térébenthine. » Cela dépend-il seulement de » la différence d'épaisseur des » plaques, par suite de laquelle » les couleurs de l'image ex- » traordinaire paraîtraient dans » un ordre inverse (15)? Vous » annoncez plus loin que des » disques de 5, 6, et même 10 » et 12 millimètres, ne présen-

transparence n'a lieu que pour les épaisseurs restreintes que Seebeck employait, lesquelles ne lui laissaient pas apercevoir de changements sensibles dans les teintes des images. La proportionnalité rigoureuse n'a lieu que pour les déviations d'un même rayon simple, transmis dans un même liquide, à diverses épaisseurs.

(14) Plusieurs des huiles essentielles mentionnées ici par Seebeck se montrent actives quand on les observe par des procédés plus délicats. Je citerai comme exemple les huiles d'anis, de marjolaine, de bergamote, de lavande, où j'ai reconnu depuis cette propriété.

(15) Je lui avais indiqué les propriétés rotatoires opposées, des plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe, comme donnant la clef du phénomène; mais n'ayant pas

» tent pas d'anneaux colorés
» comme le spath calcaire. Je
» dois conclure de là que vous
» avez obtenu des anneaux en-
» toptiques réguliers avec des
» plaques plus épaisses de cris-
» tal de roche (16). Cela m'in-
» téresse d'autant plus que je
» n'ai pas encore observé ces
» anneaux sur des cristaux
» ayant des faces (latérales) en-
» tièrement planes ; et vous me
» rendriez un grand service si
» vous vouliez bien m'en dire
» davantage sur ce sujet. Je
» possède depuis peu de temps
» trois prismes de. cristal de
» roche avec des faces perpen-
» diculaires à l'axe : le premier
» a 21 millimètres d'épaisseur,
» le second 30 millimètres, en-
» fin le troisième 66 millimètres.
» Aucun de ces prismes ne
» montre une figure entoptique
» *régulière* (sic) : les deux pre-
» miers montrent des couleurs
» entoptiques assez vives, quoi-
» que irrégulières. Le dernier,
» qui est un cristal d'une grande
» beauté, ne montre que des
» couleurs très-faibles, et elles
» sont irrégulières (17). Je sais
» bien que M. Arago a déjà
» observé des anneaux colorés
» sur des cristaux de quartz

(comme on l'a vu plus haut) répété ces expériences avec un appareil qui pût lui faire mesurer, ou même observer le sens propre des déviations, il n'a pas saisi le sens des indications que je lui donnais. On voit par là qu'il ne connaissait pas le volume des *Mémoires de l'Académie* qui a paru en 1814, et dans lequel j'ai consigné les résultats précédents.

(16) Je lui avais probablement indiqué la teinte uniforme qui, dans les plaques de cristal de roche perpendiculaires à l'axe, occupe le centre des anneaux, et est produite par les propriétés rotatoires. Mais, à quelque distance de ce centre, le trajet des rayons devenant oblique à l'axe, la double réfraction du cristal se développe. Alors la lumière transmise commence à se partager entre ces deux genres d'action, jusqu'à une certaine limite d'écart, où la portion qui cède au pouvoir rotatoire devient insensible; et au delà de ce terme on voit les anneaux formés autour de l'axe du cristal. Mais Seebeck, ne faisant pas la distinction nécessaire de ces phénomènes, n'a pas compris le sens des indications que je lui donnais.

(17) Par le mot *prisme*, Seebeck veut sans doute ici désigner des aiguilles de quartz, coupées perpendiculairement à leur axe, et ayant les épaisseurs qu'il indique. Alors la

» lenticulaires, et j'en possède
» moi-même plusieurs.
» J'ai l'honneur d'être, etc. »

grande épaisseur de la dernière devait y disperser les plans de polarisation, de manière à y rendre les couleurs centrales très-faibles, comme il le dit. Quant aux irrégularités qu'il trouvait dans les figures, elles se voient dans toutes ces plaques lorsqu'on les observe dans un appareil à vision conique, en les tenant éloignées de l'œil.

Cette lettre, postérieure de quatre mois aux communications que j'avais faites à l'Académie sur les propriétés rotatoires des liquides, montre, je crois, suffisamment, que j'ai rendu à Seebeck une justice loyale dans mon *Traité de Physique*, en disant que ses recherches sur les plaques de verre trempées l'avaient conduit à observer aussi « le développement des couleurs dans certaines huiles essentielles, en les plaçant entre deux piles de glaces croisées rectangulairement. » Cette seule désignation de l'appareil employé par lui me parut alors devoir suffire pour indiquer aux expérimentateurs la restriction nécessaire des résultats qu'il avait pu ainsi obtenir. J'ai eu tort de dire qu'il avait observé le développement des couleurs, puisqu'il n'en est pas fait mention dans ses lettres. Et en effet, comme son appareil ne lui faisait voir que l'image extraordinaire qu'on obtient avec l'appareil à rotation, quand le prisme analyseur a sa section principale dirigée dans le plan de la polarisation primitive, la teinte de cette image, avec les épaisseurs bornées qu'il employait, n'a pu être qu'un bleu plus ou moins blanchâtre, dont la coloration devait être difficilement discernable quand on le regardait isolément. Mais je n'avais pas alors assez approfondi la loi de formation de ces teintes, pour interpréter le silence de Seebeck sur cette particularité importante, et j'ai mieux aimé lui attribuer trop que trop peu.

Il me reste à prouver que la mention que je fis de lui alors est le seul document auquel les physiciens, qui ont

écrit depuis sur ces phénomènes, aient pu recourir pour assigner la part qu'il avait à leur découverte.

Je discuterai d'abord un passage du Traité de M. J. Herschel sur la lumière, qui a paru à la fin de 1827, et qui a été cité récemment dans cette assemblée. Après avoir mentionné, à la page 550, l'opposition que j'avais reconnue dans le sens des déviations opérées par diverses aiguilles de cristal de roche, cet auteur s'exprime dans les termes suivants, § 1045 :

« Mais les phénomènes de rotation ci-dessus décrits ne » sont pas bornés au quartz; ils se présentent aussi dans » plusieurs liquides et même dans des vapeurs, circonstance » qui doit paraître fort inattendue quand on considère que » les molécules des liquides et des vapeurs doivent être » supposées sans aucune relation d'arrangement cristallin » entre elles, et indépendantes les unes des autres. De sorte » que, pour produire de tels phénomènes, il faut concevoir chaque molécule individuellement constituée d'une » manière dissymétrique, c'est-à-dire ayant un côté droit » et un gauche distincts. M. Biot et M. Seebeck paraissent » (*appear*) avoir fait cette singulière et intéressante découverte à peu près dans le même temps; mais le premier » a analysé le phénomène avec un soin particulier, et c'est » de son Mémoire ci-dessus cité que je vais en tirer les caractères. » On peut d'abord inférer de ceci que M. Herschel, lorsqu'il écrivit ce passage, n'avait aucune information directe des expériences faites par Seebeck sur ces phénomènes, puisqu'il n'aurait pas manqué de les spécifier; et, s'il les avait connues, ou seulement s'il avait fait attention à la nature de l'appareil employé par Seebeck, que j'avais dit être des piles croisées, il aurait vu qu'il ne pouvait pas avoir découvert l'opposition de sens des déviations vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, qui est le caractère fondamental du phénomène, puisque ces déviations ne s'y manifestent que par un effet commun à ces deux sens.

Je puis donc dire à mon tour, *il paraît* que M. Herschel a nommé ici Seebeck d'après la mention que j'en avais faite moi-même dans mon *Traité de Physique*. Mais, involontairement sans doute, il lui a donné une part plus large que cette mention ne devait le faire supposer à un expérimentateur aussi exercé que lui.

J'ai vainement cherché des traces du travail de Seebeck dans les journaux scientifiques d'Allemagne, où il avait coutume de consigner ses observations. Je n'en ai non plus trouvé aucune dans la traduction allemande de mon *Traité de Physique*, publié à Leipsick en 1829, avec beaucoup de développements. On y a même omis, sans ma participation, comme à mon insu, la note dans laquelle j'avais exprimé ses droits, en réservant les miens. Mais, ce qui confirme le plus évidemment qu'aucune publication n'a été faite sur ce sujet, par Seebeck lui-même, c'est le passage suivant que j'extrais de son éloge historique composé par M. Poggendorff et inséré dans les *Mémoires de l'Académie de Berlin pour l'année* 1839, p. 31.

« Plus d'une fois Seebeck a eu ce désagrément qu'un fait » découvert par lui a été en même temps, ou un peu auparavant, à son insu, trouvé aussi en France et en Angle- » terre. Et lorsque, plus tard, il apprit cette coïncidence, » il ne fit pas valoir ses droits.

» Ainsi, chose singulière, nous savons seulement par le » témoignage d'un physicien français, que Seebeck est le » découvreur (der entdecker) de trois faits qui, en impor- » tance, pourraient facilement dépasser la découverte des » figures entoptiques.

» La propriété si utile de la tourmaline de ne laisser pas- » ser dans le sens perpendiculaire à son axe que la lumière » polarisée parallèlement à cet axe (*sic*) (1); le système

(1) Il y a probablement ici une faute d'impression; car la lumière qui a traversé une plaque de tourmaline parallèle à l'axe, suffisamment épaisse,

» d'anneaux colorés que la lumière polarisée développe
» dans les plaques de spath d'Islande, ayant leurs faces per-
» pendiculaires à l'axe de ce cristal ; enfin les couleurs en-
» core si problématiques sous bien des rapports qui se pré-
» sentent dans des circonstances analogues à travers l'es-
» sence de térébenthine : ces trois faits ont été découverts
» par Seebeck dans l'intervalle de mars 1815 à janvier
» 1816, comme Biot le certifie dans son *Traité de Physique*
» (t. IV, p. 542). Il est vrai de dire que, dans ses décou-
» vertes, Seebeck fut en partie précédé par Biot d'une part,
» et par Brewster et Wollaston de l'autre ; mais cela ne
» doit pas nous empêcher de citer ces découvertes comme
» de nouvelles preuves de son heureuse faculté d'observa-
» tion (1). »

Personne ne s'associera plus sincèrement que moi à cet hommage. Peut-être aurait-il été à désirer qu'en s'appuyant ainsi *uniquement* sur le témoignage que j'avais rendu à Seebeck, l'auteur de l'éloge eût fixé plus nettement la nature de ses droits, dans les limites qui résultaient de mes

---

en sort polarisée *perpendiculairement* à l'axe du cristal et non *parallèlement*.

(1) Je ne vois pas le motif pour lequel M. Poggendorff fait intervenir le docteur Brewster dans la découverte des trois faits qu'il vient de mentionner et qui sont indiqués dans ma Note. La manifestation des anneaux autour de l'axe du spath d'Islande appartient sans contredit au docteur Wollaston. Quant à la propriété polarisante de la tourmaline, je l'ai présentée à l'Académie le 5 décembre 1814, comme on le peut constater dans les procès-verbaux de cette compagnie. J'en ai publié l'annonce dans le *Bulletin de la Société Philomathique* pour le commencement de 1815, p. 26, et le Mémoire entier a été imprimé dans les *Annales de Chimie* de mai 1815, p. 191, sous sa date de lecture, du 5 décembre 1814. Enfin j'ai rappelé ces dates, dans la note même que cite M. Poggendorff. Il est tout simple que Seebeck n'ait pas connu ces diverses publications ; mais il n'y a pas lieu d'y faire intervenir le docteur Brewster. Au reste, en rapportant la propriété polarisante de la tourmaline dans son *Traité de la Lumière*, § 817, 818 et 1060, M. Herschel a omis de dire à qui cette observation est due, quoiqu'il insiste sur son utilité, et qu'il en explique avec détail les applications. Peut-être cela a-t-il induit en erreur M. Poggendorff sur son véritable auteur.

expressions. Je ne puis non plus m'expliquer ce que les couleurs développées par l'essence de térébenthine et par tant d'autres liquides peuvent avoir de *problématique*, puisqu'elles sont un fait matériel que tout le monde peut voir, en employant un appareil convenablement disposé. Mais j'aime mieux me borner à conclure de ce passage que, si un écrivain allemand, aussi instruit que M. Poggendorff dans l'histoire des travaux physiques, n'a pas trouvé d'autres documents que mon témoignage pour constater les titres de Seebeck sur ce genre de phénomènes, c'est qu'ils sont tout entiers contenus dans ses lettres que je viens d'analyser.

Il ne me reste plus qu'à exprimer le désir que M. Seebeck le fils veuille bien chercher, dans les papiers de son père, s'il aurait par hasard conservé les lettres que je lui écrivis alors, et dont je n'ai moi-même gardé aucune copie ; car s'il les retrouvait et qu'il les adressât à l'Académie, ou qu'il les publiât lui-même, elles compléteraient l'exposition des faits que je viens de rapporter.

SUITE DU CATALOGUE DES GLOBES FILANTS (Bolides), observés à l'observatoire météorique du Luxembourg, du 3 septembre 1853 au 10 novembre 1859 (1).

Par M. COULVIER-GRAVIER.

INTRODUCTION.

Ce que nous avons dit dans la première partie de notre Catalogue des globes filants qui a été inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL, année

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. XL, p. 59.

1854, nous dispense de revenir sur des détails qui concernaient surtout la manière dont on les observait jadis, et dont on avait fait quelques catalogues jusqu'à nous. Les lecteurs des *Annales* se souviennent, sans aucun doute, que nous avions aussi appelé l'attention sur les diverses circonstances qui accompagnent l'apparition inattendue de ce curieux et surprenant phénomène. Nous nous contentons donc d'un simple résumé des globes filants contenus dans la deuxième partie de notre Catalogue.

Le nombre de ces globes s'élève à 113, lesquels, faisant suite aux 168 déjà connus, forment un total de 281 de ces brillants et mystérieux météores. Je répartis les 113 globes nouveaux en trois groupes :

Globes de 1re grandeur...	11
Globes de 2e grandeur...	22
Globes de 3e grandeur...	80
Total...	113

Trajectoires. — Les 11 globes de 1re grandeur ont fait un total de 301 degrés de course ; moyenne.......... 27°,3

Les 22 globes de 2e grandeur ont fait un total de 525 degrés de course ; moyenne................ 23°,8

Les 80 globes de 3e grandeur ont fait un total de 1476 degrés de course ; moyenne................ 18°,8

Les 113 globes ont fait ensemble un total de 2333 degrés de course ; moyenne................ 20°,6

Mais, comme plus les nombres sont considérables, plus les résultats obtenus ont de précision, j'ajoute aux 113 globes dont nous venons de parler les 168 globes de la 1re partie de mon Catalogue, et je dis :

Globes de 1re grandeur...	42
Globes de 2e grandeur...	61
Globes de 3e grandeur...	178
Total...	281

Trajectoires.—Les 42 globes de 1re grandeur ont fait un total de 1594 degrés de course; moyenne......... 36°,5

Les 61 globes de 2e grandeur ont fait un total de 1584 degrés de course; moyenne............... 25°,9

Les 178 globes de 3e grandeur ont fait un total de 3735 degrés de course; moyenne............... 21°,1

Enfin les 281 globes ont fait ensemble un total de 6913 degrés de course; moyenne............... 24°,6

Maintenant nous allons donner très-succinctement quelques détails sur les 113 globes contenus dans la deuxième partie de mon Catalogue. Parmi les 11 globes filants de 1re grandeur, quatre ont été perturbés dans le parcours de leurs trajectoires, dont trois se sont brisés en plusieurs fragments, lesquels ont passé successivement aux couleurs verte, rouge et bleue. Six ont eu des *traînées* quelquefois très-considérables : ces traînées, dont la matière était plus ou moins séparée ou compacte, ont persisté pour plusieurs d'entre elles jusqu'à 6 ou 7 secondes après la disparition du météore. Parmi ces globes de 1re grandeur, deux ont passé de la couleur blanche à la couleur bleue ; un du blanc au rouge-blanc ; un autre était jaune tirant sur le vert.

Dans le nombre des 22 globes de 2e grandeur, trois ont été perturbés dans leur marche. Un de la couleur bleue a passé au vert d'eau, un était rouge-sang, un verdâtre, un a passé de la couleur blanche à la couleur de cuivre-jaune. Deux avaient commencé comme un globe de 3e grandeur. Un entre autres n'était à son début semblable qu'à une étoile filante de 1re grandeur. Il est probable que ces globes, qui grandissent à une taille plus forte, se rapprochent de nous en descendant plus ou moins obliquement. Les mêmes particularités se passent également dans l'apparition des étoiles filantes. Il en est même quelques-unes qui remontent (cela se voit quand, par exemple, elles passent de la 1re à la 4e grandeur), comme d'autres descendent plus ou moins obliquement : cela veut dire que, s'il y en a qui se

rapprochent de nous, il y en a aussi d'autres qui s'en éloignent.

Quinze de ces globes de 2e grandeur ont eu des traînées plus ou moins persistantes : une entre autres dont les extrémités s'étaient retirées vers le centre, est restée encore visible 7 minutes après la disparition du globe.

Parmi les 80 globes de 3e grandeur, quatre ont été perturbés, l'un d'eux s'est même brisé en plusieurs fragments. Deux étaient rouges, un de couleur cuivre-jaune, deux de couleur bleue. Seize ont passé de la couleur blanche à la couleur bleue, un du blanc au rouge-blanc, un entre autres du blanc au vert. Les globes comme les étoiles filantes accomplissent généralement leurs courses en 1 seconde à peu près; cependant il y a des durées de 2, 3 à 4 secondes; un de ces globes a duré 6 secondes, ce qui est fort rare. Sur les 80 globes de 3e grandeur, cinquante-cinq ont eu des traînées plus ou moins considérables, rouges et blanches, plus divisées ou plus compactes, et plus ou moins persistantes. Nous ne pouvons que répéter ce que nous avons déjà dit, qu'il n'y a que les globes filants qui éclairent l'horizon plus ou moins vivement, suivant la taille de chacun d'eux.

Je regrette que le défaut d'espace ne me permette pas d'entrer dans plus de détails; car j'aurais dressé des tableaux représentant la distribution des météores pour les heures de la nuit et aussi pour les diverses directions qu'ils affectent pour les mêmes heures. Cependant je vais en donner brièvement le nombre pour chaque direction.

Voici d'abord pour les 113 globes de la deuxième partie de mon Catalogue, on n'en trouve que 111, deux d'entre eux s'étant éteints aussitôt que parus. N.N.E. 5; N.E. 5; E.N.E. 6; E. 9; E.S.E. 7; S.E. 11; S.S.E. 10; S. 3; S.S.O, 6; S.O. 15; O.S.O. 6; O. 4; O.N.O. 9; N.O. 11, N.N.O. 4.

En décomposant par direction les deux Catalogues réunis, on trouve : N. 4; N.N.E. 9; N.E. 13; E.N.E. 14; E. 19;

E.S.E. 24; S.E. 24; S.S.E. 26; S. 10; S.S.O. 16; S.O. 28; O.S.O. 15; O. 10; O.N.O. 32; N.O. 16; N.N.O. 10.

Le nombre des globes augmente en partant du zénith jusqu'à l'horizon. Ainsi de 10 à 20 degrés de la verticale on a 3 globes; de 40 à 50 degrés, 82; de 70 à 80 degrés de la verticale, il y en a 87. Ceci est particulier aux globes filants, et même aux étoiles filantes de 1re grandeur; car pour les autres tailles de ces étoiles, leur nombre, tout en augmentant à partir du zénith, diminue sensiblement après 50 degrés de la verticale. Ces particularités pourront servir utilement lorsqu'on en viendra à établir la véritable hauteur de ces météores.

La résultante de la marche des globes filants, comme nous l'avons déjà dit, marche du soir au matin de l'est à l'ouest en passant par le sud.

Nous aurions certes bien d'autres choses non moins intéressantes pour la science à ajouter à cette Introduction, le défaut d'espace s'y oppose; cependant nous terminerons en disant qu'on trouve dans notre ouvrage intitulé : *Recherches sur les météores et sur les lois qui les régissent*, publié chez M. Mallet-Bachelier, des indices assez suffisants pour montrer qu'il faut bien se garder de confondre les globes filants et les étoiles filantes avec les aérolithes ou pierres tombées du ciel. Et même qu'au lieu d'astéroïdes comme les astronomes l'avaient cru, les observations venaient tous les jours confirmer l'opinion adoptée par les chimistes, les physiciens et les naturalistes, que tous les météores filants rentraient au contraire dans le système terrestre.

CATALOGUE DES GLOBES FILANTS.

DATES.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
1853. Oct. 22	h m 6.48 Soir.	1,5	N.O.	169	2e	Rouge-sang, 3 degrés N.E. β Pégase vu à travers éclaircies et derrière les nuages, durée de la course deux secondes........	20	120	45
	7.50	5,5	S.E.	170	2e	Bleuâtre pendant 10 degrés, vert d'eau pendant 15 degrés. Ce météore, extraordinaire par sa couleur, prit naissance à ξ Sagittaire à 15 degrés de course, il fit une *station* et prit une nouvelle direction en finissant E.N.E. près de ξ Ophiuchus. La durée de sa course a été de cinq secondes.........	25	235	75
Nov. 6	10. 4	5,5	S.S.E.	171	3e	De la Polaire à ι Dragon, ce météore avec *traînée* était d'abord blanc, puis a passé à la couleur du cuivre jaune. Durée de la course deux secondes..................	30	350	55
11	4.28 Matin.	10,0	E.	172	1re	De 3 degrés N. Procyon à 4 degrés N. μ Eridan. Ce météore avait sa *traînée* bien divisée, il était jaune tirant sur le vert et se brisa en plusieurs *fragments*. La durée de sa course a été de deux secondes et sa *traînée* fut encore visible sept secondes après sa disparition. Ce météore, qui avait commencé comme un globe de 3e grandeur, fut vu par réflexion jusque dans la tête du Dragon plus de 115 degrés..............	46	215	47
Déc. 2	7 45	7,0	O.N.O.	173	3e	Rougeâtre dans le Rameau de Cerbère......	2	280	70
3	4.58 Matin.	10,0	E.S.E.	174	3e	De 5 degrés E.S.E. δ Orion à μ Eridan. Course très-rapide, il avait une belle *traînée* bien divisée et qui a persisté pendant quatre secondes......	12	255	80
11	4.48	4,5	O.N.O.	175	3e	De entre β Lion et Chevelure Bérénice à ζ Vierge. Ce météore avait une course très-rapide, et une *traînée*. Sa couleur, d'abord très-blanche, devint verdâtre en finissant..	30	130	54
1854. Janv. 22	10.50	7,0	S.	176	3e	De 6 degrés O.N.O. δ Céphée. La durée de sa course a été de deux secondes. Après 12 degrés, il est entré dans le brouillard.	12	330	72
Mai 24	10.00	9,0	E.	177	3e	Très-blanc, *traînée* de ξ Cancer jusque près l'horizon......	25	275	68
Juin 17	12.15	7,5	S.S.O.	178	3e	De δ Persée, 4 degrés et nuages...........	4	30	80
	12.22	7,5	S.O.	179	3e	De α Persée, très-*lent*, mouillé.............	6	35	80
Août 2	12.18	10,0		180	3e	Blanchâtre de entre ρ Sagittaire et α Capricorne................................	0	205	70
	12.45	10,0		181	3e	Rougeâtre de entre β et γ grande Ourse.....	0	350	72
10	1.08	4,0	N.O.	182	2e	De φ Andromède...	25	110	30
11	9.55	6,0	N.O.	183	3e	*Traînée* de 10 degrés N.E Polaire. Course très-lente.	10	25	43
	11.43	4,0	N.O.	184	2e	De 7 degrés S.O. γ Ophiuchus............	12	240	74
	1.40	4,0	S.E.	185	3e	*Traînée* de 5 degrés N.E. β grande Ourse. Course rapide..................... ...	7	5	77
13	10.03	5,0	S.S.E.	186	3e	*Traînée* de Carré petite Ourse jusque entre α et υ grande Ourse. Course rapide........	25	345	47
25	1.55	6,5	E.	187	3e	*Traînée persistante* de la Polaire à 4 degrés N. α Lyre. La grosseur de ce météore a été en augmentant et il a été vu par réflexion jusqu'au milieu du Poisson occidental....	47	325	50

DATES.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
1854.	h m								
Août 29	11. 2	7,0	O.N.O.	188	1re	*Traînée très-belle.* La durée de sa course a été de trois secondes de 3 degrés S. γ Verseau jusqu'à 2 degrés N. β Baleine. Ce météore passa de la couleur blanche à la couleur rouge-feu, puis il devint bleu. Après avoir déjà parcouru 20 degrés, il se brisa à plusieurs reprises et laissa derrière lui, pendant un trajet de 5 à 6 degrés, *quatre fragments* qui se suivaient, et disparurent après 2 à 3 degrés de course. Ces fragments prirent comme le globe la couleur rouge. Au moment où ce météore disparut, il était bleu et n'était plus que de 2e grandeur, réduit à cette taille par les pertes successives qu'il avait faites.......	38	155	65
31	1.35	6,0	E.	189	3e	*Traînée* de χ Dragon à 6 degrés O. α Lyre, la course a duré deux secondes et il a passé à la couleur bleue à la fin.........	25	310	45
Sept. 15	9.35	10,0	E.	190	3e	De α Couronne à α Serpent, sa course était lente et il a passé de la couleur blanche à la bleue...........................	20	275	70
19	7.08	9,0	N.N.E.	191	3e	*Traînée* de 5 degrés N.N.E. du Taureau royal à θ Ophiuchus. De blanc il est devenu bleu en approchant l'horizon	35	205	60
19	8.30	9,0	N.O.	192	3e	*Très-blanc* de 6 degrés N.O. Fomalhaut. Ce météore a fini comme une fleur qui s'épanouit..............................	5	155	82
30	3.20	6,0	S.	193	3e	*Traînée* de η grande Ourse 12 degrés, et horizon vu à travers le brouillard, sa course était rapide..................	12	25	84
Oct. 25	3.38	10,0	O N.O.	194	3e	*Traînée* de 7 degrés N. β Cocher, sa course lente....	10	115	6
28	4.00	8,5	S.S.O.	195	3e	*Traînée* de 3 degrés S.O. ζ Dragon à β Dragon. Durée de sa course deux secondes, et il est devenu bleuâtre vers l'horizon.....	20	5	65
30	3.37	8,0	O.N.O.	196	3e	De 4 degrés S. Chevelure Bérénice.........	8	80	75
Nov. 22	1.58	9,0	O.	197	1re	*Traînée considérable.* D'abord elle était d'un rouge foncé, puis elle est devenue rouge verdâtre et elle a persisté pendant deux minutes après la disparition du globe. Ce météore, qui était très-beau, avait une course très-rapide, il a éclairé brillamment tout l'horizon. Il a pris naissance à λ grande Ourse et s'est éteint près β Lion........	30	80	60
Déc. 28	5.28	5,0	N.O.	198	2e	Très-blanc, *traînée bien divisée,* très-blanche de 8 degrés N. δ Corbeau...............	8	170	60
1855.									
Avril 15	11.43	9,0	S.O.	199	3e	*Traînée rougeâtre* et *bien divisée.* Il a pris naissance à α Couronne et a disparu passé 5 degrés N.E. Wéga. Durée de sa course deux secondes, et il a passé du blanc au bleu en finissant. A sa naissance, il n'était que de la taille d'une étoile de 1re grandeur.	45	90	43
20	3.01	7,5	N.N.E.	200	2e	De 5 degrés E. γ Serpent jusque δ Scorpion. Ce globe avec *traînée* a passé de la couleur blanche à la couleur cuivre jaune, la durée de sa course a été de deux secondes, et au moment où il a paru il n'avait que la taille d'un globe de 3e grandeur..........	40	195	55

DATES.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
1855. 22	h m 3.12	9,0	S.E.	201	3e	De 5 degrés S.E. γ Lion, sa course très-lente............	10	295	77
Juin. 6	10.40	8,0	N.O.	202	1re	De à = distance de θ Ophiuchus et de μ Sagittaire. Ce météore très-blanc après 3 degrés de course s'est brisé en plusieurs fragments qui ont parcouru 3 degrés, et ils ont passé successivement aux couleurs rouge, verte et bleue. Ce globe a été vu par réflexion jusqu'à tête Persée............	6	155	80
Juill. 22	1.56	4,5	S.O.	203	3e	Des pieds Girafe jusqu'à θ Cocher. La durée de la course de ce météore très-blanc et qui avait une *traînée* a été de quatre secondes. Lorsqu'il a commencé, il n'avait la taille que d'une étoile filante de 1re grandeur............	35	50	60
Août 9	10.20	4,0	S.O.	204	3e	De 8 degrés N. α Andromède à γ Andromède. Ce météore avec *traînée* a eu une course qui a duré deux secondes, il marchait d'abord S.S.O., puis S.O............	25	80	50
	12.40	9,0	S.E.	205	2e	De 8 degrés S.E. Cœur de Charles. Ce globe avec *traînée* a passé du blanc au bleu à la fin de sa course............	12	330	78
	12.48	9,0	N.E.	206	3e	De β Andromède, magnifique *traînée*......	20	120	33
	1.50	8,5	E.	207	3e	De 7 degrés S.S.O ζ Aigle. *Traînée* 6 degrés et nuages............	6	260	75
10	2.27	9,0	N.N.E.	208	3e	De entre β Belier et Pléiades jusque dans le trapèze Baleine. *Traînée*............	44	135	36
11	11.25	9,0	S.O.	209	3e	De 5 degrés S.-O. de α Chèvre, sa traînée persistant une minute après la disparition du globe............	12	45	76
	2,20	9,0	S.O	210	3e	De 7 degrés S.O. δ Cocher jusque dans le Télescope. Il avait une course très-rapide et une *traînée* qui a persisté deux secondes après sa disparition............	25	50	58
20	1.05	3,5	S.O.	211	2e	De α Poisson oriental au Taureau. De très-blanc et brillant, il est devenu bleu. Sa course a duré trois secondes............	35	110	64
Sept. 18	12.23	5,5	S.E.	212	3e	De χ Dragon à 5 degrés N.O θ Dragon, sa course rapide. Du blanc il a passé au bleu en approchant l'horizon et a disparu derrière les nuages............	25	330	53
Oct. 15	2.25	9,5	N.O.	213	3e	Très-blanc. De 5 degrés S. β grand Chien, *traînée blanchâtre* 12 degrés et horizon............	12	150	83
19	3 50	3,5	O.S.O.	214	3e	De petit Lion 6 degrés et nuages, course rapide, *traînée*............	6	80	56
Nov. 28	7.33	7,0	O.N.O.	215	3e	De ε petite Ourse à ι Cocher. *Traînée rougeâtre* et bien divisée. Ce globe, qui en naissant n'avait la taille que d'une étoile filante de 1re grandeur, a cependant fini comme un globe placé entre la 3e et la 2e grandeur. Sa lumière très-éclatante et sa marche était *gênée* et *oscillante*. La durée de sa course a été de trois secondes............	63	45	40
Déc. 21	11.00 Matin	Jour.	S.S.E.	216	1re	Dans le Lézard, il avait une couleur blanchâtre et paraissait gros comme un œuf d'oie, quoique vu à travers les cirrus.....	15	75	33

DATES.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
1856.	h m								
Févr. 3	8.10	10,0	O.S.O.	217	1re	De ξ Orion à δ Lion. Ce magnifique météore avec *traînée* avait une marche *gênée, saccadée, indécise*; aussi sa course a été de quatre secondes. Il s'est brisé à moitié de sa course et a laissé des fragments derrière lui, ce qui rendait sa *traînée* plus belle. Les derniers fragments ont passé au bleu en approchant de l'horizon.........	70	105	48
Avril 20	8.20	"	E.N.E.	218	3e	De 6 degrés S.O. α Lion, *très-blanc* et *très-lent*, vu par Mlle Eugénie Coulvier-Gravier, aujourd'hui Mme Chapelas..............	15	200	48
Juin 26	11.58	10,0	S.S.E.	219	3e	De 3 degrés S.S.E. η grande Ourse à 3 degrés N. λ grande Ourse. Ce globe avec *traînée* et dont la course a duré trois secondes, n'était d'abord que de la taille d'une étoile filante de 1re grandeur, et de la couleur blanche il a passé à la couleur bleue en approchant l'horizon.	40	315	68
Juill. 22	10.20	10,0	S.O.	220	3e	De 8 degrés S.O. γ Andromède, sa *traînée* blanche et bien divisée a persisté pendant quatre secondes.........................	10	55	72
25	10.55	6,0	S.O.	221	3e	De 10 degrés N.E. ε Pégase à η Pégase. Ce météore d'une couleur blanche a persisté pendant trois secondes après la disparition du météore.......................... ..	15	110	45
30	12.40	6,0	S.O.	222	2e	De ω Poisson occidental, sa course rapide, sa *traînée* a persisté pendant quatre secondes..............................	12	125	56
	12.55	6,0	O.S.O.	223	3e	De entre β et ζ Taureau 5 degrés et nuages, *traînée*.............................	5	55	82
Août 1er	12.00	10,0	S.S.O.	224	2e	De entre α et β Bélier passé 5 degrés E. Chevreaux. Sa course a duré quatre secondes, il a passé du blanc au bleu en approchant l'horizon. Ce météore avec sa *traînée rouge* et bien *divisée* n'était au commencement que de la taille d'une étoile filante de 1re grandeur...........................	40	65	70
4	12.50	7,0	E.N.E.	225	3e	De ε Poisson austral....................	5	175	80
7	1.45	9,0	N.E.	226	3e	De petit Cheval à α Capricorne. *Traînée*....	25	225	56
	2.12	9,0	N.E.	227	3e	De υ Baleine............................	5	145	85
9	9.50	9,0	E.N.E.	228	3e	De ζ Bouvier............................	20	255	70
	11.10	10,0	E.S.E.	229	3e	De λ Dragon, puis a passé entre δ et ε grande Ourse et s'est éteint dans les Lévriers. Sa *traînée* bien divisée a persisté pendant trois secondes....................... .	28	330	63
	12. 5	10,0	S.E.	230	3e	De Cœur de Charles à l'horizon...........	12	320	84
	1.40	10,0	O.	231	3e	De 3 degrés E. ξ Hyades. *Traînée*..........	10	105	73
	1.50	10,0	O.	232	3e	De ι Cocher à 8 degrés N. α Taureau. La *traînée* a persisté pendant quatre secondes après la disparition du météore.........	12	80	66
	1.55	10,0	N.N.O.	233	3e	Du Trapèze Baleine...........	15	155	70
	2.40	10,0	N.E.	234	2e	De l'Urne Verseau à 2 degrés O. γ Capricorne, *traînée* persistante..............	24	215	65
	2.50	10,0	N.O.	235	3e	De 3 degrés O. Pléiades. *Traînée* persistante................................	20	125	48
Oct. 20	7.52	8,0	N.O.	236	3e	De 13 degrés S. γ Pégase à 5 degrés S.E. β Baleine. La course de ce météore très-blanc a duré quatre secondes...........	25	140	70

DATES.		HEURES	CIEL visib.	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D ZÉNITH.
1856.		h m								
Oct.	21	10.18	8,0	S.S.E.	237	3e	De ζ Dragon à 2 degrés O. β Bouvier. Ce globe, qui avait une *traînée rouge* bien *divisée*, était à son début semblable à une étoile filante de 1re grandeur; il est devenu bleuâtre à l'horizon et sa course a duré deux secondes........................	25	325	67
	24	12.43	9,0	E.S.E.	238	3e	De entre ζ et θ Pégase, excessivement rapide.	5	265	70
		1.18	9,0	O.N.O.	239	1re	De 4 degrés O.N.O. α Orion jusque près des pieds de la Licorne. Sa *traînée* a persisté six secondes après la disparition du météore.	25	125	67
	27	12.12	5,0	E.S.E.	239*b*	2e	De l'Urne Verseau........................	10	250	78
		1.05	5,0	S.E.	240	3e	De 3 degrés N. α Andromède. *Traînée*......	15	275	45
		1.20	4,0	S.E.	241	3e	De 5 degrés S.E. δ Cygne à β Cygne, *traînée*.	20	320	80
	30	4.04	8,0	S.O.	242	3e	De α Céphée à β Dragon. Ce météore avec *traînée* était à sa naissance semblable à une étoile filante de 1re grandeur, il devint bleuâtre à l'horizon................	30	355	70
1857.										
Mars	27	3.00	6,0	S.O.	243	3e	De Couronne Céphée, course rapide. Il passa de la couleur blanche à la couleur bleue..	8	40	62
Juin	14	9.59	"	N.N.E.	244	3e	De 4 degrés N.N.E. β Scorpion. Sa *traînée* qui s'est ramassée sur son centre a persisté pendant quatre secondes après sa disparition.	14	175	75
	25	12.45	10,0	O.N.O.	245	3e	De entre α Andromède et γ Pégase jusque près de l'horizon. Sa *traînée* était rouge bien divisée. La durée de sa course a été de quatre secondes........	30	100	76
Juill.	15	10.33	5,0	N.N.O.	246	3e	De θ queue Serpent jusqu'à 6 degrés S.S.E. π Sagittaire. Ce météore avec *traînée* du blanc a passé au vert en approchant l'horizon et sa course a duré deux secondes..	32	165	62
	22	1.40	8,0	S.S.E.	247	1re	Vu à l'extrémité horizon N., par sa brillante lumière qui s'apercevait à travers les nuages, on n'a pu que présumer sa direction par le globe qui descendait vers l'horizon. Il a été vu par réflexion par MM. Gustave Chapelas et Chartiaux jusque passé le Dauphin à plus de 120 degrés du lieu où le globe a pris naissance. M. Coulvier-Gravier qui assistait à l'observation et tourné en ce moment du côté du N. a pu voir que c'était entre pieds grande Ourse où il avait pris naissance........................	12	355	85
Août	9	9.15	7,0	N.N.O	248	3e	De θ queue Serpent........................	10	175	50
		9.30	6,0	E.N.E.	249	3e	De 7 degrés N. Taureau royal. Ce météore avec *traînée* a été vu par réflexion jusque O. grande Ourse...	15	215	42
	11	11.35	4,0	S.E.	250	1re	De 6 degrés N.O. Cœur de Charles, vu à travers cirrus........................	6	310	86
		1.35	4,0	E.	251	2e	De entre γ et β Dragon à γ Hercule. Ce météore eut une course très-rapide et une *traînée* qui persista deux secondes après sa disparition........................	40	300	66
	12	10.14	9,0	N.N.O.	252	3e	Du Cœur de Charles à π Bouvier. Il était très-brillant, très-lent, sa course a duré six secondes; sa *traînée* était remarquable	30	295	63
		10.22	8,0	S.S.E.	253	3e	De pieds Girafe passé δ Cocher, *traînée blanche*. Il fut vu par réflexion par M. Chartiaux passé l'Aigle...........	20	25	66

DATES.	HEURES	CIEL visib	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
1857. Nov. 4	h m 6.12 Soir.	2,0	E.S.E.	254	3e	Sa couleur tirant sur le bleu, sa *traînée* d'un rouge feu et divisée. La durée de la course de ce météore a été de quatre secondes, il prit naissance à 4 degrés S. et 8 degrés E.S.E. de α Céphée et disparut dans la tête du Dragon. Arrivé à moitié de sa course, un premier fragment s'en détacha, puis s'étant encore brisé un peu plus loin, un second fragment s'en détacha de nouveau. Ces deux fragments fournirent chacun une course de 4 à 5 degrés.......	35	300	14
1858. Avril 22	3.02	6,0	O.S.O.	255	3e	De α Chèvre très-lent. La durée de sa course a été de six secondes, il semblait se promener. A son début, il n'avait la taille que d'une étoile filante de 1re grandeur.. ...	12	5	86
Mai 31	11.23	7,0	O.	256	2e	De υ Cygne jusqu'à 2 degrés E. η Pégase, sa course n'a duré qu'une seconde. Sa *traînée* très-belle et bien divisée était rouge, et elle resta visible cinquante secondes après la disparition de ce météore....	20	70	70
Juin 19	12.55	10,0	O.N.O.	257	3e	De α à γ Capricorne. Ce météore, qui avait une course très-rapide, était d'abord, ainsi que sa *traînée,* d'une couleur très-bleue, il devint ensuite d'un rouge blanc et finit en s'épanouissant........................	20	150	73
30	8.35	"	E.S.E.	258	3e	De tête de la Vierge, très-blanc............	10	250	58
Juill. 22	12.12	10,0	E.S.E.	259	3e	De ε Vierge. Sa course très-rapide. Du blanc il a passé au bleu en approchant de l'horizon...............................	7	285	87
11	10.50	8,0	S.	260	3e	De α Triangle à α Persée, ce météore avec *traînée* était gêné dans sa course et avançait par saccades. Du blanc il a passé au bleu................................	18	50	85
Août 5	10.01	9,0	E.N.E.	261	3e	De 8 degrés E.N.E. χ Dragon à 5 degrés E.N.E. Arcturus. Sa course a duré deux secondes et sa *traînée* a persisté quatre secondes...........................	55	310	58
8	1.45	10,0	O.S.O.	262	2e	De entre Chevreaux et ι Cocher jusque entre β Taureau et θ Cocher. Il a passé du blanc au bleu et sa course a duré deux secondes. Sa *traînée rouge* très-divisée persista encore pendant deux minutes après la disparition du météore.........................	15	65	67
10	1 40	10,0	S.O.	263	3e	De 3 degrés E. θ Cocher, sa *traînée divisée*..	12	55	80
	2.01	10,0	S.S.E.	264	3e	De 3 degrés E. β grande Ourse vu à travers nuages, *traînée*........................	10	5	78
	2.16	10,0	E.	265	3e	De 2 degrés N.O. α Cygne passé β Cygne, *traînée*...............................	25	275	44
12	12.06	7,0	S.S.E.	266	1re	De 10 degrés E λ Dragon à deux degrés E. ψ grande Ourse. Du blanc, il a passé au bleu. Sa *traînée* magnifique, bien divisée, d'un rouge feu, dont les extrémités se sont repliées sur le centre, a persisté pendant trois minutes après la disparition du globe. Ce brillant météore a été vu directement par M. Coulvier-Gravier et par réflexion par M. Chartiaux jusque entre δ Verseau et Fomalhaut.	23	355	76

DATES.	HEURES	CIEL visib.	DIRECTION.	NUMÉROS d'ordre.	GRANDEUR.	GLOBES FILANTS.	COURSE.	AZIMUT.	D. ZÉNITH.
1858.	h m								
Oct. 4	7.00	5,0	S.E.	267	3e	Du Cœur de Charles jusque près de l'horizon. De la couleur blanche, il a passé à la couleur bleue............	20	310	78
15	10.18	5,0	N.O.	268	3e	Du petit trapèze Baleine, du blanc il a passé au bleu..............................	15	140	82
Nov. 1er	9.35	9,0	S.S.E.	269	3e	De 2 degrés O. α Dragon à θ Bouvier. *Traînée.* De blanc qu'il était, il a pris la couleur bleue vers l'horizon...............	13	350	70
	10.12	9,0	S.O.	270	2e	De = distance de $\varkappa$ grande Ourse et α Gémeaux à l'horizon. *Traînée rouge.* Ce météore a passé du blanc au rouge blanc et la durée de sa course a été de quatre secondes.............................	20	55	80
12	3.30	7,0	O.S.O.	271	2e	De la Chevelure Bérénice à l'horizon. La durée de la course de ce globe, qui était très-blanc, a été d'une seconde ; sa *traînée* blanche et divisée s'est ramassée sur le centre et elle a persisté sept minutes après la disparition du météore qui fut vu directement par M. Chapelas et par réflexion par M. Chartiaux jusque passé tête Baleine. Cette traînée se dirigeait vers η Bouvier..	25	70	78
30	8.37	9,0	E.N.E.	272	2e	Du rameau Cerbère à l'horizon, blanc et course lente.........................	12	300	75
1859.									
Mai 30	1.02	8,0	E.	273	3e	De η grande Ourse à la Chevelure Bérénice. *Traînée,* sa course a duré deux secondes..	30	280	4[illegible]
Juill. 15	9.15	"	S.E.	274	1re	De 3 degrés N.E. α Cassiopée jusque dans l'arc de Persée. Sa couleur très-blanche. Sa *traînée* divisée et de la couleur du cuivre jaune, a persisté pendant deux secondes et s'avançait de l'O. vers l'E...........	25	20	75
30	1.04	7,0	S.S.O.	275	3e	De χ grande Ourse bleuâtre à l'horizon, *traînée*............................	10	350	85
	1.20	7,0	N.E.	276	2e	De o Andromède jusque près du Dauphin, *traînée* persistante....................	35	180	18
Août 3	11.45	8,0	S.S.O.	277	2e	De ψ Cassiopée à δ Cocher. *Station.* Sa *traînée* rouge et très-divisée a été persistante.	33	35	57
12	9.45	"	N.N.E.	278	2e	De 5 degrés S.S.E. θ Aigle, de blanc il est devenu vert en approchant l'horizon, la durée de sa course a été de deux secondes. Sa *traînée* était rouge et divisée.........	45	180	72
Oct. 17	9.50	"	S.S.O.	279	3e	De 6 degrés S.E. α Couronne à horizon. Ce météore très-blanc fut vu derrière la matière qui composait l'aurore boréale.....	15	320	82
Nov. 2	2.56	3,0	S.O.	280	3e	De 7 degrés S.E. Tête du Lynx jusque dans le carré grande Ourse. Ce météore avec *traînée* était un peu bleuâtre. Durée de la course une seconde..................	35	50	34

Comme il se trouve deux globes sous les numéros 239 et 239 *bis,* cela donne bien un total de 281 globes filants.

EXAMEN

Des propriétés optiques et pyrogénétiques des minéraux connus sous les noms de gadolinites, Allanites, orthites, euxénite, tyrite, yttrotantalite et Fergusonite;

Par MM. DES CLOIZEAUX et DAMOUR.

On connaît, sous le nom de gadolinite, un minéral qui se présente en masses d'un aspect essentiellement vitreux, à cassure plus ou moins parfaitement conchoïdale, offrant une couleur noire par réflexion, et une couleur d'un beau vert d'herbe ou vert-bouteille par transmission à travers les fragments minces; sous une épaisseur convenable, ces fragments sont toujours transparents, et ils ressemblent quelquefois à s'y méprendre à de l'obsidienne : leur dureté est à peu près égale à celle du feldspath.

Les cristaux de gadolinite sont si rares et si mal conformés, qu'on n'a pas encore pu s'assurer positivement si leur forme doit être rapportée au prisme rhomboïdal droit ou au prisme rhomboïdal oblique.

Quant à la manière dont les divers échantillons se comportent au chalumeau, elle présente de très-grandes variations, et si l'on rapproche ces variations des résultats également divergents fournis par les analyses publiées jusqu'à présent, on est porté à admettre, ou bien que les échantillons regardés comme gadolinite n'appartiennent pas tous à la même espèce, ou plutôt que cette espèce n'est pas constituée par une matière homogène.

Pour chercher à sortir de cette incertitude, j'ai soumis au microscope polarisant, dans les rayons convergents et dans les rayons parallèles, des lames minces extraites en différents sens d'un grand nombre d'échantillons sur lesquels M. Damour avait étudié avec soin l'action du chalu-

meau. Autant que possible, j'ai également opéré sur des lames ayant subi la calcination, afin de comparer leurs caractères avec ceux des lames non calcinées. J'ai reconnu de cette manière que, parmi les gadolinites en apparence le plus homogènes, les unes, et c'est le plus petit nombre, se comportaient, à l'égard de la lumière polarisée, comme un cristal à deux axes; d'autres paraissaient composées, en proportions variables, d'une substance biréfringente empâtée dans une substance monoréfringente; d'autres enfin n'offraient plus qu'une seule masse dénuée de double refraction.

Nous avons réuni, dans le tableau suivant, les résultats de nos observations optiques et pyrogénétiques, et nous avons eu soin de placer en regard les analyses qui nous ont paru pouvoir se rapporter aux échantillons soumis à notre examen.

1°. *Gadolinite d'Hitteröe* (envoyée par M. H. Rose à M. Damour). — Les lames minces sont transparentes, d'un beau vert, et elles agissent sur la lumière polarisée comme un cristal à deux axes. Calcinée au rouge sombre, la masse devient incandescente, se fendille, et conserve toute sa transparence sans fondre. Une lame polie après calcination m'a offert deux systèmes d'anneaux avec compensation *négative*.

Deux analyses de Scheerer ont donné pour la gadolinite d'Hitteröe :

	I.	II.
Silice	25,78	25,59
Glucine	9,57	10,18
Yttria	45,67	44,96
Oxyde céreux	1,81	
Oxyde ferreux	11,68	12,13
Chaux	0,34	0,23
Oxyde lanthanique	4,75	6,33
	100,71	99,42

2°. *Gadolinite de Fahlun* (collection de M. Adam). — Un fragment dur, se polissant bien par places, offre une partie *verte*, transparente, dépolarisant la lumière, et une partie *brun-rougeâtre*, se polissant mal, ayant une action énergique sur la lumière polarisée. La matière donne de l'eau dans le tube, sans incandescence marquée; au chalumeau, dans la pince de platine, elle devient brun foncé et reste à peu près infusible (1). Une lame calcinée, transparente, mais fendillée et très-faiblement verdâtre, a fait voir deux axes avec compensation *positive*.

3°. *Gadolinite de Suède*. — Éclatante, verte et transparente en lames minces; agissant sensiblement sur la lumière polarisée et paraissant bleuâtre, non homogène. Dans le tube, donne un peu d'eau : offre l'incandescence, sans gonflement, à la simple flamme d'une lampe à alcool. Au chalumeau, devient gris-verdâtre, sans fondre.

La matière calcinée est encore dure; elle se polit mal, et offre une trame opaque parsemée de nombreux points transparents fortement biréfringents et montrant des indices de deux systèmes d'anneaux.

4°. *Gadolinite d'Ytterby* (échantillons donnés par Berzélius au Muséum et à M. Adam). — Dure; très-vitreuse et très-transparente en lames minces; d'une belle couleur verte; sans action sur la lumière polarisée, sauf en quelques points traversés par de petits filons de substance biréfringente. Dans le tube, devient incandescente sans dégager d'eau et prend l'aspect d'un émail gris-verdâtre : à la flamme de la lampe à alcool, offre une vive incandescence et reproduit l'émail gris-verdâtre infusible au chalumeau.

Les lames calcinées sont encore assez dures, mais elles se

---

(1) Pour éviter des répétitions inutiles, nous croyons devoir prévenir que tous les essais ont été faits de la même manière; on a d'abord chauffé un fragment dans le matras pour voir s'il y avait dégagement d'eau, puis un autre fragment dans la pince de platine, afin d'examiner la fusibilité et l'incandescence.

polissent mal et montrent un fond gris à peine translucide sur lequel se détachent de petits grains irréguliers, transparents, à double réfraction énergique, avec deux systèmes d'anneaux.

La gadolinite vitreuse d'Ytterby a donné à M. Berlin :

	I.	II.
Silice	25,62	25,26
Yttria	50,00	45,53
Oxyde céreux	7,90	6,08
Oxyde ferreux	14,44	20,28
Chaux	1,30	0,50
Magnésie	0,54	0,11
Alumine	0,48	0,28
Potasse	0,19	0,21
Soude	0,18	0,20
	100,65	98,45

On remarquera que ces analyses n'indiquent ni glucine, ni lanthane.

5°. *Gadolinite d'Ytterby* (collection Adam). — Dans l'orthose rouge. Très-vitreuse; dure, transparente et vert-bouteille en lames minces; ces lames offrent une masse monoréfringente parsemée de points rougeâtres doués de la double réfraction. Devient incandescente au chalumeau, se gonfle un peu et blanchit sans fondre. Après calcination, la substance est tendre, fragile, et elle se compose d'une trame grise, à peine translucide, et de parties incolores, transparentes, qui dépolarisent fortement la lumière.

Nous ignorons si c'est à cette variété, presque identique à la précédente, qu'il faut rapporter une troisième analyse d'une gadolinite d'Ytterby, dans laquelle M. Berlin à trouvé :

Silice	24,85
Glucine	4,80
Yttria	51,46
Oxydes de cérium et de lanthane	5,24
Oxyde ferreux	13,01
Chaux	0,50
Magnésie et manganèse	1,11
	100,97

6°. *Gadolinite d'Ytterby* (collection du Muséum). — Assez dure, transparente, d'un beau vert; sans double réfraction, sauf en quelques points disséminés dans la masse. Dans le tube, donne une quantité d'eau notable avec une incandescence qui se manifeste par places; devient grise et se gonfle faiblement. Au chalumeau, quelques points sont incandescents et gonflent en restant infusibles; d'autres points bouillonnent et fondent : la matière calcinée est grisâtre, translucide en lames minces, et pénétrée de nombreux points incolores, transparents, biréfringents.

Les n°s 3, 4, 5 et 6 sont évidemment des substances composées d'éléments hétérogènes dont les uns, se comportant comme un corps monoréfringent, deviennent presque opaques par la calcination, tandis que les autres restent transparents et manifestent toujours leur double réfraction.

7°. *Gadolinite d'Ytterby* (École des Mines). — Les fragments minces sont verdâtres; ils fournissent des lames formées de portions hétérogènes qui dépolarisent un peu la lumière.

8°. *Gadolinite de Finbo* (collection Adam). — En masses éclatantes, stratifiées, fournissant des lames dures, transparentes, d'un vert-bouteille, monoréfringentes. Dans le tube, donne un peu d'humidité avec incandescence et devient grise. Au chalumeau, se boursoufle un peu. Les lames calcinées sont peu dures, translucides, grisâtres; elles se polissent mal et dépolarisent faiblement la lumière.

Berzélius a trouvé dans une gadolinite de Finbo :

Silice	25,80
Yttria	45,00
Oxyde céreux	16,69
Oxyde ferreux	10,26
Perte au feu	0,60
	98,30

9°. *Gadolinite d'Ytterby* (rapportée par M. Plantamour). — Petites masses éclatantes pénétrées de xénotime cristallin rougeâtre. Les lames minces sont vertes, transparentes et sans double réfraction, excepté dans les points où le xénotime agit par lui-même (Le xénotime a été attaqué par l'acide sulfurique; M. Damour y a reconnu l'acide phosphorique par le sulfate cérique, et l'yttria par l'acide oxalique). Au chalumeau, prend une teinte gris-verdâtre avec incandescence et reste infusible.

10°. *Gadolinite d'Ytterby* (collection Damour). — Parfaitement vitreuse et transparente en fragments minces; fournissant des lames d'un beau vert-bouteille, homogènes et sans aucune action sur la lumière polarisée. A la flamme de l'alcool, quelques fragments ont manifesté une légère incandescence. Au chalumeau, ces fragments se gonflent, se fendillent, et deviennent blancs-grisâtres, opaques, en restant infusibles; les lames minces qu'on en extrait sont grises, faiblement translucides et monoréfringentes dans toute leur étendue.

Parmi les échantillons dénués de la double réfraction, c'est celui-ci qui paraît offrir la constitution physique la plus homogène. Il semble d'ailleurs pouvoir se rapporter à la variété B décrite par Berzélius dans ses essais au chalumeau, et analysée par M. Berlin, sous le nom de gadolinite *non-incandescente* d'Ytterby, avec les résultats

suivants :

Silice	24,65
Glucine	2,13
Yttria	49,60
Oxydes de cérium et de lanthane	7,64
Oxyde ferreux	15,03
Chaux	0,46
Magnésie et manganèse	traces
	99,51

11°. *Gadolinite de Brodbo* (collection Adam). — Masses cristallines très-vitreuses; les fragments amincis sont transparents, vert-bouteille, homogènes, *sans action* sur la lumière polarisée. Au chalumeau, la matière devient incandescente, blanchit en gonflant un peu, et ne fond pas. Après calcination, la masse entière des lames les plus minces reste grise, opaque, et sans aucun mélange des points transparents biréfringents des n°s 3, 4, 5 et 6. Berzélius a indiqué pour la composition d'une gadolinite de Brodbo :

Silice	24,16
Yttria	45,93
Oxyde céreux	16,90
Oxyde ferreux	11,34
Perte au feu	0,60
	98,93

12°. *Gadolinite d'Ytterby* (collection Damour). — Lames vertes, très-transparentes, sans action sur la lumière polarisée. Au rouge sombre, la matière est très-incandescente; elle se délite, ne fond pas et devient gris-verdâtre, opaque, avec éclat gras. Les lames calcinées sont dures, difficiles à polir, faiblement translucides, mais pénétrées de points incolores transparents, à double réfraction énergique. (Cet échantillon appartient probablement à la variété A de Berzélius.)

13°. *Gadolinite de Brodbo* (collection Damour). — En cristaux émoussés offrant une coupe hexagonale. Lames minces transparentes, vertes, monoréfringentes. Au chalumeau, la masse, très-incandescente, se gonfle, devient opaque et grisâtre, en restant infusible.

14°. *Gadolinite d'Ytterby* (rapportée par M. Plantamour). — Les lames minces sont vertes, transparentes, sans action sur la lumière polarisée, sauf en quelques points rares disséminés dans la masse : leur poussière est verte. A la simple flamme de l'alcool, cette variété prend feu et blanchit en se gonflant : au chalumeau, elle donne une scorie noire.

15°. *Gadolinite de Korarfvet* (rapportée par M. Plantamour). — Réduite en lames minces, la matière est verte, transparente, et elle se comporte comme un corps monoréfringent. Au chalumeau, elle donne une incandescence assez marquée, se gonfle un peu, fond difficilement sur les bords et devient grise. Les deux analyses suivantes de la gadolinite de Korarfvet présentent des résultats assez discordants :

	Berzélius.	Richardson.
Silice	29,18	24,65
Glucine	2,00	11,05
Yttria	47,30	45,20
Oxyde cérique	3,40	4,60
Oxyde ferrique	8,00	14,55
Chaux	3,15	
Oxyde manganique	1,30	
Eau	5,20	0,50
	99,53	100,55

Des observations précédentes, il résulte que le n° 1 est le type d'une espèce homogène et bien définie, possédant deux axes de double réfraction, infusible et presque aussi transparent après qu'avant la calcination au rouge sombre,

tandis que les n°s 10 et 11 peuvent être considérés, soit comme cristallisant dans le système cubique, soit comme étant formés par une matière vitreuse, analogue à certaines obsidiennes ou aux opales, dénuée de toute espèce de cristallisation, et subissant une altération profonde par suite de la calcination.

Les lames des n°s 1 et 2, dans lesquelles se sont manifestés deux systèmes d'anneaux, étaient malheureusement trop minces et trop imparfaites pour permettre de juger si la dispersion des couleurs se rapporte à un prisme droit ou à un prisme oblique; par conséquent, la véritable forme primitive reste toujours indécise. On devra seulement distinguer à l'avenir, une gadolinite cristallisant en prismes rhomboïdaux *droits* ou *obliques*, une gadolinite *cubique* ou simplement vitreuse, et des métis résultant du mélange de ces types en proportions variables.

Lorsque l'on sera parvenu à séparer exactement les oxydes de lanthane, de cérium et de didyme, de nouvelles analyses nous apprendront sans doute si l'on doit considérer les deux variétés principales comme deux espèces minéralogiques séparées au même titre que le calcaire et l'arragonite, ou simplement comme deux membres dimorphes d'une même famille chimique.

Comme il existe un certain nombre de minéraux dont l'aspect rappelle celui des gadolinites, nous avons voulu les soumettre aux mêmes épreuves, et nous avons étendu nos recherches aux *Allanites*, *orthites*, *euxénite*, *tyrite*, *yttrotantalite*, et *Fergusonite*, qui, réduites en lames minces, présentent un certain degré de transparence.

Allanites.

1°. Cérine de Bastnäes. — En masses lamellaires cristallines. Les lames minces sont faiblement transparentes, d'un brun rougeâtre, biréfringentes. Dans le tube, la matière

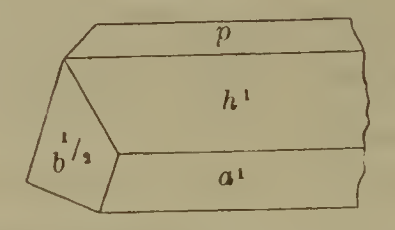
ne donne pas d'eau; au chalumeau, elle fond sans gonflement en verre noir magnétique.

Les analyses ont donné :

	Cérine de Bastnäes. (Hisinger.)		Cérine de Riddarhyttan. (Scheerer.)
Silice	30,17		32,06
Alumine	11,31		6,49
Oxyde ferreux	20,72	Oxyde ferrique.	25,26
Oxyde céreux	28,19		23,80
Chaux	9,12		8,08
Magnésie			1,16
Oxyde cuivreux	0,87		
Oxyde lanthaneux			2,45
Eau			0,60
	100,38		99,90

2°. Allanite? (École des Mines). — Beau cristal à surface brun-verdâtre, offrant les faces $a^1 = r$ Mill., $p = t$, $h^1 = m$, $b^{\frac{1}{2}} = n$ de l'épidote, avec les incidences : $pa^1 = 116° 8'$,

Fig. 1.



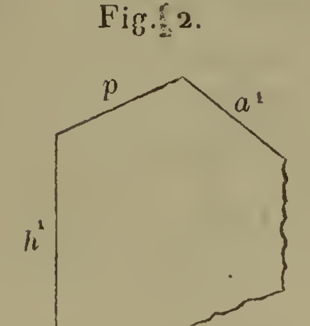
$ph^1 = 115° 27'$, $a^1 h^1 = 128° 25'$. Très-dure. Lames minces transparentes, d'un gris brunâtre, dépolarisant fortement la lumière, avec indication de deux systèmes d'axes écartés. Pesanteur spécifique = 3,563. Très-difficilement fusible sur les bords.

3°. *Allanite d'Hitteröe* (orthite du Muséum). — Gros cristal mélangé d'un peu de mica et de feldspath, et pénétré de petits zircons :

$$ph^1 = 115°27',$$
$$pa^1 = 116° 8'.$$

Assez tendre. Les lames minces sont presque opaques lors-

Fig. 52.



qu'on les taille suivant une des faces du cristal ; prises transversalement, elles sont au contraire translucides, d'un gris verdâtre foncé, et fortement biréfringentes. Dans le tube, donne de l'humidité et change à peine d'aspect. Au chalumeau, fond facilement avec bouillonnement et sans se gonfler, en émail noir magnétique.

4°. *Allanite d'Aliursuk*, Gröenland (ancien échantillon de la collection Adam). — Petites masses cristallines peu transparentes même en lames très-minces, d'un brun verdâtre, dépolarisant fortement la lumière. Sans changement dans le tube ; au chalumeau, fond avec bouillonnement en émail noir très-magnétique.

5°. *Allanite de Monröe* (collection Damour). — Masses feuilletées éclatantes, vitreuses, dures à user, très-faiblement translucides en lames minces ; d'un brun foncé, agissant faiblement sur la lumière polarisée. Dans le tube, dégage un peu d'eau et devient incandescente. Au chalumeau, fond avec bouillonnement en verre noir magnétique.

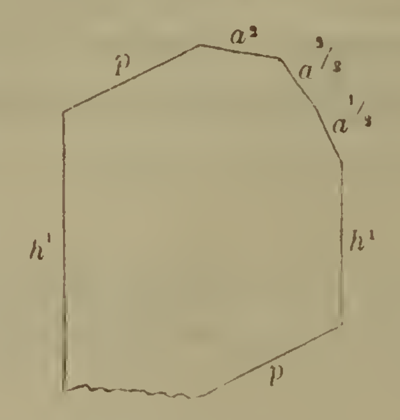
Deux Allanites des Etats-Unis ont donné à l'analyse :

	Comté Chester, Pensylvanie, Rammelsberg.	West-Point, New-York, Bergemann.
Silice	31,86	33,83
Alumine	16,87	13,61
Oxyde ferreux	12,26	12,72
Oxyde céreux	21,27	20,90
Chaux	10,15	9,36
Magnésie	1,67	1,40
Oxyde lanthaneux	2,40	
Oxyde ferrique	3,58	3,33
Oxyde de manganèse		0,82
Eau	1,11	2,95
	101,17	99,02

6°. *Allanite de Monröe* (Muséum). — Assez tendre à user; lames assez transparentes offrant des parties brunes translucides et des parties verdâtres transparentes, toutes deux biréfringentes, mais avec des intensités inégales. Dans le tube, ne dégage pas d'eau et ne manifeste pas d'incandescence : au chalumeau, fond avec bouillonnement en émail noir très-magnétique. (Il ne paraît pas y avoir identité complète entre les échantillons n° 5 et n° 6, quoiqu'ils soient indiqués comme provenant de la même localité.)

7°. *Allanite d'Ivikaët*, Gröenland (rapportée par le prince Napoléon). — En cristaux quelquefois assez nets

Fig. 3.



sur lesquels on a observé les faces h^1, p, a^2, $a^{\frac{2}{3}}$, $a^{\frac{1}{2}}$; des me-

sures approximatives ont donné $ph^1 = 115$ à 116 degrés, $pa^2 = 145$ à 146 degrés; $pa^{\frac{2}{3}} = 101$ degrés; $pa^{\frac{1}{2}} = 90$ degrés, $a^{\frac{1}{2}} h^1 = 154$ degrés. Lames minces assez transparentes, d'un brun jaunâtre ou verdâtre, *sans aucune action* sur la lumière polarisée. Dégage un peu d'humidité dans le tube; au chalumeau, fond avec bouillonnement en émail noir magnétique.

La forme des cristaux, l'éclat parfaitement vitreux de leur cassure et l'absence de double réfraction, conduisent à regarder cette belle variété comme une pseudomorphose de l'épidote.

8°. *Allanite d'Alluk*, Gröenland (ancien échantillon de la collection Adam). — En cristaux rappelant la forme de l'épidote. Assez dure à user : les lames minces sont transparentes, d'un brun verdâtre et *monoréfringentes*. Dans le tube, donne un peu d'humidité, se gonfle beaucoup sans incandescence et se transforme en une scorie grise, spongieuse, fusible au chalumeau en émail noir magnétique.

9°. *Allanite d'Iglorsoït*, Gröenland (ancien échantillon de la collection Adam). — Cristallisée en longs prismes engagés dans un granite. Transparente en lames minces; d'un brun grisâtre, *sans action* sur la lumière polarisée. Dans le tube, donne un peu d'humidité, gonfle notablement et se transforme en une matière poreuse, grise, fusible en émail noir magnétique.

Stromeyer a trouvé dans l'Allanite d'Iglorsoït :

Silice..............	33,02
Alumine...........	15,23
Oxyde ferreux.......	15,10
Oxyde céreux.......	21,60
Chaux.............	11,08
Oxyde manganeux...	0,40
Eau...............	3,00
	99,40

10°. *Allanite d'Arendal* (vendue par M. Krantz comme orthite). — En masses éclatantes. Les lames minces sont transparentes, grisâtres, *monoréfringentes*. Dans le tube, dégage une faible humidité, se gonfle considérablement et donne une masse spongieuse, grise, qui, chauffée pendant quelque temps au chalumeau, se transforme en un verre noir magnétique.

D'après Scheerer, une Allanite de Jotun-Fjeld en Norwége contient :

Silice	34,69
Alumine	15,58
Oxyde ferreux	14,42
Oxydes de cérium et de lanthane	19,65
Chaux	11,90
Oxyde manganeux	1,55
Magnésie	1,09
Eau	0,52
	99,40

11°. *Allanite d'Atanarme* (collection de l'Ecole des Mines). — Très-vitreuse ; assez dure à user, lames minces peu transparentes, d'un brun jaunâtre, sans action sur la lumière polarisée. Dans le tube, dégage un peu d'eau et se gonfle beaucoup ; au chalumeau, devient grise et fond en scorie noire magnétique.

On voit d'après nos observations sur les Allanites que certains échantillons se comportent dans la lumière polarisée comme un corps cristallisé biréfringent à deux axes, tandis que d'autres ne jouissent pas de la double réfraction. Ces derniers doivent être regardés comme des substances amorphes ayant pris la place de cristaux d'épidote dont la forme est très-voisine de celle de l'Allanite, ainsi que l'a fait voir M. de Kokscharow.

Orthites.

1°. *Orthite de Snarum* (collection Damour).—Cristallisée sous la forme de l'épidote; lames minces assez transparentes, d'un gris brunâtre, *biréfringentes*. Dans le tube, dégage de l'eau sans se gonfler : au chalumeau, se gonfle et fond difficilement en une scorie noire magnétique.

2°. *Orthite d'Hitteröe* (collection Damour).—Cristallisée. Lames minces transparentes, brun verdâtre, *dépolarisant* la lumière. Dans le tube, dégage de l'eau sans changer d'aspect ; au chalumeau, fond avec bouillonnement et se résout en une scorie noire magnétique.

3°. *Orthite d'Hitteröe* (collection Damour). — Assez dure à user. Lames minces peu transparentes, d'un brun verdâtre, *biréfringentes*. Dans le tube, donne de l'eau ; au chalumeau, fond en bouillonnant et produit une scorie noire magnétique.

Une analyse de l'orthite d'Hitteröe faite par Scheerer et corrigée par Rammelsberg a donné :

Silice	33,81
Alumine	13,04
Oxyde ferrique	8,16
Oxyde ferreux	8,30
Oxyde céreux	20,50
Chaux	9,42
Magnésie	0,38
Yttria	1,45
Potasse	0,67
Eau	3,38
	99,11

4°. *Orthite d'Hitteröe* (Ecole des Mines). — Assez dure à polir. Lames translucides, d'un brun rougeâtre, *dépolarisant* fortement la lumière. Dans le tube, donne beaucoup d'eau et devient grisâtre : au chalumeau, se gonfle un peu et fond facilement en une scorie noire magnétique.

5°. *Orthite d'Hitteröe* (collection du Muséum). — Assez

dure à user. Lames minces peu transparentes, d'un brun verdâtre, fortement *biréfringentes*. Dans le tube, donne de l'eau en médiocre quantité et devient grisâtre sans gonfler beaucoup; au chalumeau, fond très-facilement au premier coup de feu en un émail brunâtre qui devient noir, éclatant, faiblement magnétique par une calcination plus prolongée.

6°. *Orthite d'Hitteröe* (collection Adam). — Tendre à user. Lames peu transparentes, d'un brun verdâtre, *dépolarisant* fortement et régulièrement la lumière. Dans le tube, donne de l'eau sans gonfler et reste noire : au chalumeau, fond avec bouillonnement en émail noir très-fortement magnétique.

7°. *Orthite d'Hitteröe* (Gadolinite de la collection Adam). — Vitreuse. Lames dures à polir, peu transparentes, d'un brun grisâtre, biréfringentes. Dans le tube, donne de l'eau; au chalumeau, fond avec bouillonnement sans incandescence et sans gonflement, en émail noir magnétique.

8°. *Ouralorthite* (collection Damour), donnée comme Tschewkinite. — A cassure éclatante. Dure à user. Lames minces transparentes, gris-verdâtre, *dépolarisant* fortement la lumière. Dans le tube, dégage un peu d'eau; au chalumeau, fond avec bouillonnement en scorie magnétique.

On connaît les deux analyses suivantes de l'ouralorthite des monts Ilmen :

	Hermann.	Ulex.
Silice	35,49	34,47
Alumine	18,21	14.36
Oxyde ferreux.. ..	13,03	8,24
Oxyde ferrique.....		7,67
Oxyde céreux......	10,85	14,79
Chaux............	9,25	10,20
Magnésie..........	2,06	1,08
Oxyde manganique..	2,37	
Oxyde lanthaneux..	6,54	7,66
Eau.	2,00	1,56
	99,80	100,03

9°. *Ouralorthite de Miask* (Tschewkinite du Muséum). — Assez dure à polir. Lames transparentes d'un brun rougeâtre, fortement *biréfringentes*. Dans le tube, donne notablement d'eau. Au chalumeau, bouillonne beaucoup et fond facilement en émail noir faiblement magnétique.

Les nos 8 et 9, quoique portant le même nom, ne paraissent pas identiques.

10°. *Orthite de Fahlun* (Gadolinite de la collection Adam). — Cristal imparfait, terne, engagé dans le quartz. Tendre à user. Lames transparentes grises-brunâtres, *dépolarisant* fortement la lumière. Dans le tube, dégage de l'eau et devient grise. Au chalumeau, donne un peu d'incandescence, blanchit et fond sur les bords en émail blanc.

11°. *Orthite du parc de Stockholm* (rapportée par M. Plantamour). — Lames minces transparentes, d'un vert brunâtre, *sans action* sur la lumière polarisée. Dans le tube, donne beaucoup d'eau et devient grise. Au chalumeau, fond en émail bulleux grisâtre, très-faiblement magnétique. M. Berlin a trouvé pour une orthite du parc de Stockholm, que sa faible teneur en eau paraît plutôt rapprocher des Allanites, la composition suivante :

Silice	33,05
Alumine	15,29
Oxyde ferreux	16,64
Oxydes céreux et lanthaneux	20,55
Chaux	10,18
Magnésie et oxyde manganeux	1,58
Yttria	1,18
Perte au feu	1,24
	99,71

12° *Orthite de Stockholm* (collection Damour), à cassure esquileuse. — Tendre à polir. Lames transparentes d'un vert grisâtre, *monoréfringentes*. Dans le tube, donne

beaucoup d'eau. Au chalumeau, fond avec gonflement en scorie noire magnétique.

Les deux analyses suivantes se rapportent à des orthites des environs de Stockholm.

	Xanthorthite de Kullberg, près Stockholm, par Berlin.	Orthite d'Erickberg à Stockholm, par Bahr.
Silice.........	27,59	32,93
Alumine.........	16,14	15,54
Oxyde ferreux....	16,01	4,21
Oxyde céreux.....	11,75	20,01
Chaux...........	2,28	6,76
Magnésie.........	4,94	2,15
Yttria...........	2,12	0,59
Oxyde manganeux.	1,55	0,39
Eau............	11,46	17,55
Acide carbonique..	6.71	
	100,55	100,13

13°. *Orthite de Stockholm* (nouveaux échantillons de la collection Adam). — Tendre à polir. Lames transparentes offrant des parties d'un gris pâle, très-transparentes, enchâssées dans des parties verdâtres, ou réciproquement; toutes deux *sans action* sur la lumière polarisée.

Dans le tube, donne une grande quantité d'eau en gonflant beaucoup et se transformant en une matière grise, scoriacée. Au chalumeau, gonfle énormément en se tordant et forme une scorie légère, fusible en émail noir magnétique.

Cette variété paraît formée d'éléments hétérogènes.

14°. *Orthite de Skeppsholm*, près Stockholm (collection Adam). — Terne. Lames minces transparentes, d'un gris bronzé, *monoréfringentes*. Dans le tube, donne de l'eau et devient grise. Au chalumeau, fond sans se gonfler en émail noir magnétique.

15°. *Orthite d'Arendal* (collection Damour). — Dure à polir. Lames minces assez transparentes, d'un brun gris un peu verdâtre, *sans action* sur la lumière polarisée. Dans le tube, dégage de l'eau. Au chalumeau, se gonfle et fond avec bouillonnement en scorie noire magnétique.

16°. *Orthite noire d'Arendal* (nouvel échantillon de l'École des Mines). — Très-vitreuse. Assez dure à user. Lames minces d'un gris verdâtre foncé, très-faiblement translucides, *sans action* sur la lumière polarisée. Dans le tube, décrépite, donne beaucoup d'eau et gonfle énormément sans incandescence. A la flamme de l'alcool, se gonfle et commence à fondre. Au chalumeau, fusion facile et complète en émail noir très-magnétique.

17°. *Orthite de Buon*, près Arendal (collections Damour et Adam). — Fragile, dure à user. Transparente en lames minces; gris-brunâtre, *monoréfringente*. Dans le tube, dégage de l'eau, gonfle beaucoup et devient grise. Au chalumeau, se gonfle et fond avec bouillonnement en une scorie noire magnétique.

18°. *Orthite de Norwége?* (collection de l'École des Mines). — Assez dure à polir. Lames minces transparentes, d'un gris brun légèrement verdâtre, *sans action* sensible sur la lumière polarisée. Dans le tube, dégage de l'eau et se gonfle. Au chalumeau devient grise et fond *difficilement* en scorie brunâtre magnétique. (Cet échantillon ne se comporte pas, pour la fusibilité, tout à fait comme les autres orthites.)

L'analyse suivante de Scheerer faite sur une orthite de Fille-Fjeld, en Norwége, donne presque exactement la composition des Allanites.

Silice.............	34,93
Alumine..........	14,26
Oxyde ferreux......	14,90
Oxyde céreux......	21,43
Chaux...........	10,42
Magnésie........	0,86
Yttria............	1,91
Oxyde manganeux..	0,85
Eau..............	0,52
	100,08

19°. *Orthite de Narksak*, Gröenland (Allanite des collections de l'École des Mines et du Muséum). — En prismes allongés offrant deux faces qui se coupent sous un angle de 115 degrés, correspondant à celui des faces *p*, h^1 de l'épidote, engagés dans un granite : cassure vitreuse, éclatante. Assez tendre à user. Lames très-transparentes suivant une face du prisme de 115 degrés; d'un gris verdâtre enfumé; *sans aucune action* sur la lumière polarisée. Dans le tube, donne un peu d'eau, se boursoufle beaucoup et se transforme en une scorie grise. Au chalumeau, fond très-facilement avec bouillonnement et boursouflement, en émail gris-noir, très-peu magnétique.

(Il existe à l'École des Mines deux petits échantillons très-anciens de cette variété; le Muséum en possède deux plus gros, entièrement semblables.)

20°. *Orthite de Fiskenæs*, Gröenland (Allanite de la collection de l'École des Mines). — Identique, pour la forme des cristaux et pour la gangue, aux échantillons de Narksak. Tendre à user : lames très-transparentes, homogènes, monoréfringentes. Dans le tube, dégage de l'eau, se gonfle énormément et se transforme en une scorie grise. A la flamme de la lampe à alcool, gonfle et commence à fondre. Au chalumeau, fond facilement en une scorie

gris-brunâtre qui au feu de réduction devient un émail noir magnétique.

On voit que les orthites présentent les plus grandes analogies de forme, de composition et de propriétés optiques et pyrogénétiques avec les Allanites. La différence essentielle consiste en ce que les premières contiennent toujours une quantité notable d'eau, tandis que les secondes en renferment peu ou point. On peut donc, comme plusieurs minéralogistes l'ont déjà fait, considérer les orthites comme des Allanites hydratées; seulement cette hydratation change à peine les propriétés physiques du minéral, car on constate la présence ou l'absence de la double réfraction, aussi bien dans les Allanites anhydres que dans les orthites hydratées. La substance dont les orthites amorphes paraissent avoir emprunté la forme, est encore l'épidote, ainsi que le montrent les échantillons n°s 1, 2, 8, 9, 19 et 20. M. Nordenskiöld a du reste cité depuis longtemps des cristaux de Sillböhle, près Helsingfors, dont l'intérieur est occupé par de l'orthite, tandis que l'extérieur est de l'épidote. D'après toutes les probabilités et d'après un grand nombre d'observations que j'ai faites sur des cristaux pseudomorphiques, cette orthite doit être monoréfringente; malheureusement je n'ai pu m'assurer de ce fait, n'ayant jamais eu à ma disposition d'échantillons de Sillböhle. Il est d'ailleurs assez remarquable de voir que les Allanites et les orthites, qu'elles possèdent ou qu'elles ne possèdent pas la double réfraction, offrent toujours une même forme extérieure.

Titanates et *tantalates* divers de cérium, de lanthane, etc.

Euxénite. — Très-vitreuse; assez tendre; lames minces très-peu transparentes, d'un brun rouge foncé, exerçant une action très-faible et incertaine sur la lumière polarisée.

Tyrite. — Assez tendre; lames très-peu transparentes, d'un brun rouge, sans action notable sur la lumière pola-

risée ; paraît semblable à l'euxénite. Les analyses ont donné :

	Euxénite de Tromöe, par Forbes.		Euxénite de Jölster, Tvedestrand. Scheerer. I.	II.	Tyrite par Forbes.
Ac. titanique.	14,36		7,94	53,64	
Ac. niobique.	38,58	Ac. tantalique.	49,66		44,90
Alumine.....	3,12				5,66
Yttria.......	29,36		25,09	28,97	29,72
Oxyde céreux.	3,31		3,14	2,91	5,35
Chaux.......	1,37		2,47		0,81
Magnésie. ...	0,19		0,29		
Ox. ferreux..	1,98			2,60	6,20
Ox. uranique.	5,22	Ox. uraneux..	6,34	7,58	3,03
Eau.........	2,88		3,97	4,04	4,52
	100,37		98,90	99,74	100,19

Yttrotantalite brune, d'Ytterby (Ecole des Mines). — Assez dure ; se polit bien ; lames transparentes, offrant un mélange de brun-grisâtre et de brun-rouge ; *sans aucune action* sur la lumière polarisée. D'après Berzélius, l'yttrotantalite brune contient :

Acide tantalique.....	51,82
Acide tungstique....	2,59
Oxyde uranique....	1,11
Yttria............	38,52
Chaux............	3,26
Oxyde ferrique.....	0,55
	97,85

Fergusonite du Gröenland (nouveaux échantillons de la collection Damour). — Les lames minces sont transparentes, d'un brun rouge et n'ont qu'une action très-faible, par places, sur la lumière polarisée. Dans le tube, devient incandescente, ne donne pas d'eau et se change en émail

gris-verdâtre. Au chalumeau, après avoir produit l'incandescence, la matière se transforme également en un émail gris-verdâtre, à éclat gras, infusible. L'émail produit par la calcination est encore dur, il ne paraît pas homogène et quelques points seulement en sont faiblement *biréfringents*.

Fergusonite du Gröenland (anciens échantillons de la collection Greg, à Manchester). — Se comporte exactement dans la lumière polarisée et au chalumeau comme la variété précédente.

La Fergusonite paraît donc être une substance formée d'éléments hétérogènes et présentant quelques caractères semblables à ceux de certaines *gadolinites*.

On ne connaît qu'une seule analyse de Fergusonite qui a donné à Hartwall :

Acide tantalique... .	47,75
Yttria............	41,91
Chaux......... ..	4,68
Zircone...........	3,02
Oxyde d'étain......	1,00
Oxyde uranique....	0,95
Oxyde ferrique.....	0,34
	99,65

Polykrase. — Le polykrase réduit en lames très-minces n'offre qu'une faible translucidité, cependant il paraît agir sur la lumière polarisée.

Uranotantale. — L'uranotantale est complétement opaque.

Æschynite. — L'æschynite paraît composée d'une masse noire opaque, parsemée de points rougeâtres faiblement translucides. Dans le tube, elle donne un peu d'eau, prend une teinte brun-rougeâtre et reste opaque. Au chalumeau, elle se gonfle, se couvre d'excroissances en forme de choux-fleurs, devient rouge-brique pâle et ne fond pas.

DE L'EMPLOI, COMME FOURRAGE VERT, DES JEUNES POUSSES DE HOUX (*Ilex aquifolius*);

PAR M. ISIDORE PIERRE,
Membre correspondant de l'Institut.

A la fin de juillet dernier, je reçus de M. Godard-Réau, secrétaire de la Société d'Agriculture de Lorient, une lettre dans laquelle il m'engageait à étudier la feuille de houx employée comme fourrage vert dans certaines parties du Morbihan pendant l'hiver. « Cette plante, ajoutait notre correspondant, rend à cette époque, pendant cinq mois environ, de grands services aux petits ménages, et même à beaucoup de fermiers. »

Munis d'une espèce de faucille et d'une fourche, les hommes et les femmes qui récoltent ce fourrage, difficile à manier, coupent les jeunes pousses de l'année, qui sont les plus tendres et les plus appétissantes, et les lient en grosses bottes pour en faciliter le transport.

Ces jeunes pousses sont fortement pilées, au moyen de maillets de bois, sur une large pierre, et données ensuite aux vaches, qui les mangent avec plaisir. La récolte des jeunes pousses de houx commence ordinairement, dans le Morbihan, à la fin de novembre, ou même plus tôt, pour finir en avril (1).

Les petites vaches du pays reçoivent du houx pilé trois fois par jour avec un peu de foin; la ration de feuilles de

---

(1) M. Godard-Réau permettait la récolte du houx dans ses bois moyennant $1^{fr},25^{c}$ par tête de bétail et par mois. Le houx étant classé dans les morts-bois, ce genre d'exploitation lui paraissait le meilleur et le plus avantageux.

houx peut être évaluée à 6 kilogrammes pour des vaches du poids de 150 à 160 kilogrammes, et elles font habituellement trois repas par jour.

« La feuille de houx, ajoute M. Godard-Réau, constitue un excellent fourrage ; elle est très-galactogène, et entretient en bon état les animaux qui s'en nourrissent. Malgré l'amertume dont ces feuilles sont douées, elles sont acceptées avec plaisir par les vaches, dont le lait est savoureux et le beurre d'un très-beau jaune et d'un très-bon goût. »

Je me suis empressé, dès que le temps me l'a permis, de répondre, autant qu'il m'était possible, au désir de mon collègue de Lorient ; j'ai prié M. Blin, préparateur à la Faculté des Sciences et membre de la Société d'Agriculture de Caen, de m'adresser du Plessis-Grimoult (Calvados) une botte de jeunes pousses de houx, qui croît assez abondamment dans les bois de cette localité.

J'en ai fait un examen dont j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui les principaux résultats à l'Académie. J'ai cru devoir faire un examen séparé des feuilles seules et des jeunes rameaux qui les portaient. Sur un poids employé de 558 grammes de ces jeunes pousses, j'ai obtenu :

1°. Rameaux dépouillés de leurs feuilles..	115	grammes.
2°. Feuilles.	443	»

Examen des jeunes rameaux dépouillés de leurs feuilles.

Ils ont perdu à l'étuve, par une dessiccation complète, plus de la moitié de leur poids (520 grammes par kilogramme) ; en d'autres termes, 1 kilogramme de ces jeunes pousses effeuillées ne représente que 480 grammes de matière organique complétement privée d'humidité.

La moyenne de deux analyses m'a donné, pour la richesse

en azote de cette matière organique sèche, $7^{gr},5$ par kilogramme; à l'état vert et frais, elles en contenaient $3^{gr},6$ par kilogramme.

Considérées ainsi séparément, les jeunes pousses de houx dépouillées de leurs feuilles ne constitueraient qu'un fourrage assez pauvre, inférieur à la plupart de nos fourrages verts ordinaires, et ne représenteraient guère, théoriquement, que 30 pour 100 de leur poids de foin normal fané ordinaire de nos prairies naturelles; mais nous devons nous hâter d'ajouter qu'on ne les emploie jamais dans cet état comme fourrage.

Examen des feuilles.

En les soumettant à l'étuve, j'ai constaté que ces feuilles, à l'état frais, peuvent être ainsi représentées, pour 1 kilogramme :

Matière organique sèche..............	522 grammes.
Eau...........................	478 »

La moyenne de deux analyses m'a donné, pour la richesse en azote des feuilles de houx, $13^{gr},3$ par kilogramme de matière complétement privée d'eau; la richesse de ces feuilles, prises à l'état vert et frais, se trouve représentée par $6^{gr},93$ d'azote par kilogramme. Considérées dans ce dernier état, les feuilles de houx représenteraient, théoriquement, l'équivalent de 60 pour 100 de leur poids de foin normal fané, ou, en d'autres termes, il faudrait employer 167 kilogrammes de ces feuilles fraîches pour remplacer 100 kilogrammes de foin.

Au lieu d'examiner séparément les deux parties, considérons-les dans leur ensemble, telles qu'on les emploie réellement comme fourrages.

Elles contiennent alors $6^{gr},29$ d'azote par kilogramme.

Elles représentent ainsi, théoriquement, 55 pour 100 de leur poids de foin normal fané, ce qui revient à dire qu'il faudrait employer 182 kilogrammes de jeunes pousses de houx pour remplacer 100 kilogrammes de foin.

Je ne sais ce qu'a constaté la pratique, à laquelle on doit toujours faire appel en dernier ressort, dans des questions de cette nature; mais je me trouverais conduit par l'analyse chimique, tout en considérant la feuille de houx comme un très-bon fourrage vert, à ne le placer encore qu'après le vignon et le gui de nos arbres fruitiers, dont j'ai publié les analyses, il y a quelques années.

On sait que les vaches laitières sont convenablement nourries, lorsqu'elles reçoivent une ration représentant :

Pour les vaches de 750 à 800 kilogrammes.	2,5	p. 100 du poids vif.
Pour celles de 350 kilogrammes.	3	»
Pour celles de 150 à 200 kilogrammes jusqu'à.	4	»

Or, pour une vache de 150 kilogrammes, 6 kilogrammes de houx représentent 2,2 pour 100, il faudrait donc ajouter $1^{kilogr},8$ de foin par jour, pour les rationnements dans de bonnes conditions.

Ces résultats s'accordent assez bien avec les renseignements fournis par M. Godard-Réau.

Le temps ne m'a pas encore permis de faire une analyse complète de la feuille de houx; mais j'y ai déjà trouvé des principes qui autorisent suffisamment à en approuver l'usage pour l'alimentation du bétail. J'ai trouvé aussi, dans les cendres, beaucoup d'oxyde de fer, des phosphates, des sels de chaux et des sels alcalins en assez grande abondance.

Nous n'ajouterons plus qu'un mot.

Le procédé employé dans le Morbihan pour la tritura-

tion du houx est un peu primitif. On pourrait se servir, pour cet usage, des diverses machines imaginées dans ces derniers temps pour la trituration et la division des jeunes pousses d'ajonc destinées, comme celles du houx, à l'alimentation du bétail, dans ceux de nos départements où cette pratique est adoptée sur une grande échelle, et notamment en Bretagne.

SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE SECONDAIRE DES NERFS ET D'AUTRES TISSUS ORGANIQUES;

Par M. Charles MATTEUCCI.

Traduit du *Nuovo Cimento*, 1er cahier, 1860.

L'objet de ce Mémoire est de décrire la production et les lois d'un phénomène développé dans les nerfs par le passage du courant électrique. Ce phénomène, comme nous le verrons, n'est pas un phénomène électrophysiologique proprement dit, puisqu'il se produit quand même le nerf a perdu l'excitabilité; mais il n'est pas moins important pour l'électrophysiologie à cause de son intervention dans les effets physiologiques de l'électricité.

Toutes les expériences décrites dans ce Mémoire exigent un galvanomètre à long fil; j'ai employé un galvanomètre de Ruhmkorff à 24000 tours : toutefois je crois que les expériences principales devraient réussir avec un galvanomètre de 2000 à 3000 tours. Les extrémités du galvanomètre sont réunies à des lames de zinc pur et amalgamé, qui plongent dans une solution saturée et neutre de sulfate de zinc. Les petits verres remplis de cette solution ont des *coussinets* de papier ou de flanelle terminés à l'extérieur en pointe et imbibés du même liquide. Dans quelques expériences j'ai employé, au lieu de lames de zinc, des lames de platine et une solution de sel marin. Enfin dans quelques cas j'ai supprimé les coussinets et fait usage de fils de platine qui avaient été bien nettoyés et chauffés au rouge avec la flamme de l'alcool. Le courant électrique employé dans ces expériences était développé par une pile formée de pe-

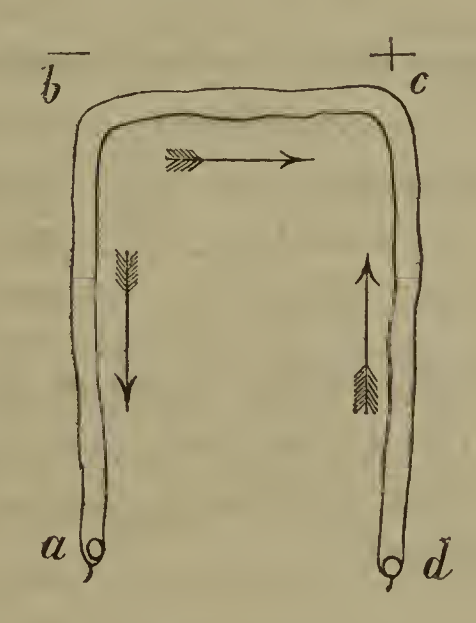
tits éléments, zinc, charbon et eau de source. Les extrémités de la pile plongeaient dans des godets de mercure avec deux fils de platine fixés sur un support isolant et dont les extrémités étaient séparées entre elles par un intervalle de 15 à 20 millimètres.

Je commence par préparer sur un animal quelconque un long filament nerveux : ordinairement j'ai opéré sur le nerf sciatique ou sur le crural de lapin, de brebis, de poulet et de grenouille, et les longueurs de ces nerfs ont varié de 30 à 60 ou 70 millimètres. On sait ce qui arrive lorsqu'un filament nerveux de cette longueur est posé sur les coussinets du galvanomètre. Si l'on a soin de toucher le milieu du nerf en laissant en dehors des coussinets des longueurs égales du nerf, on n'obtient aucune déviation au galvanomètre. Voici l'expérience principale. Le filament nerveux, préparé comme on l'a dit, est posé sur les électrodes en platine de la pile, de manière qu'il y ait en dehors des deux électrodes un long morceau du filament nerveux, qui ne sera pas parcouru par le courant. Je ferme le circuit de la pile, et après un intervalle de temps que j'ai fait varier de deux secondes jusqu'à deux ou trois minutes, j'ouvre le circuit de la pile. Immédiatement après, le nerf est placé sur une lame triangulaire de gutta-percha, et de cette manière je le mets en contact avec les coussinets ou les fils de platine du galvanomètre. J'obtiens alors un courant très-fort, dont l'intensité et la direction varient pour les différents points du nerf avec la loi suivante. En touchant avec les extrémités du galvanomètre en même temps les points du nerf qui ont été en contact avec les électrodes de la pile, ou les points intermédiaires, on obtient un courant très-fort et qui est dirigé dans le nerf en sens contraire du courant de la pile ; en touchant lespoints du nerf qui ont été en contact avec les deux électrodes, et les points extérieurs correspondants qui n'ont pas été parcourus par le courant, on a encore des courants électriques, dirigés des deux côtés,

dans le même sens, qui est celui du courant de la pile. L'intensité de ces trois courants est très-différente : le courant de la portion du nerf qui a été parcourue par le courant de la pile est le plus fort; le courant entre les points touchés par l'électrode négative et la portion libre correspondante est constamment plus fort (quatre ou cinq fois) que le courant obtenu entre les points touchés par l'électrode positive et la portion libre correspondante.

Pour abréger la description des expériences, j'appelle *abcd* le filament nerveux qui est posé sur les électrodes de la pile avec les points *b*, *c*.

Après le passage du courant je touche les coussinets du



galvanomètre avec la portion *bc*, ou avec *ba*, ou avec *cd*. J'ai déjà dit qu'avec *bc* on a le courant le plus fort, qui est opposé au courant de la pile; *ba* et *cd* donnent des courants dans le même sens que celui de la pile, mais le courant de *ba* est beaucoup plus fort que le courant de *cd*.

Je vais rapporter quelques nombres obtenus dans des expériences qui étaient faites sur des portions du même nerf qui avaient la même longueur : j'indiquerai les différentes portions du nerf avec les lettres de la figure précédente.

Nerf sciatique d'une grenouille parcouru pendant 60 *secondes par un courant de* 8 *petits éléments.*

Courant	*bc*..........	45°
	ab..........	10°
	cd..........	4°

Nerf sciatique de brebis avec la pile de 8 *éléments pendant* 30 *secondes.*

Courant	*bc*..........	72°
	ab..........	37°
	cd..........	4°

Nerf sciatique de lapin dans les mêmes conditions de l'expérience précédente.

Courant	*bc*..........	70 à 80°
	ab..........	35°
	cd..........	10°

Je rapporterai encore les nombres d'une expérience dans laquelle, au lieu de coussinets, j'employais pour extrémités du galvanomètre deux fils de platine bien dépolarisés entre chaque expérience.

Nerf sciatique de poulet avec la pile de 8 *éléments pendant* 2 *minutes.*

Courant	*bc*..........	25°
	ab..........	16°
	cd..........	6°

Nerf sciatique de brebis dans les mêmes conditions de l'expérience précédente.

Courant	*bc*..........	90°
	ab..........	38°
	cd..........	21°

Je crois inutile de rapporter tous les résultats semblables que j'ai obtenus en opérant sur le nerf sciatique et sur le crural de l'homme, et sur ces mêmes nerfs de veau et de bœuf.

Le fait que j'ai décrit est donc général et se produit avec la même loi dans tous les nerfs. Une fois qu'un nerf a été parcouru par un courant électrique, ce nerf a acquis un pouvoir électromoteur qui donne lieu à des courants dont la direction et l'intensité sont constantes.

Les trois expériences que j'ai rapportées pour chaque nerf ont été obtenues en opérant successivement sur différents nerfs et en alternant l'ordre dans lequel l'expérience était faite sur les différentes portions du même nerf. J'ai ainsi constamment remarqué que le courant obtenu dans la première expérience sur une portion donnée d'un nerf était plus fort que celui qu'on avait de cette même portion, lorsqu'elle était essayée la dernière. Cette différence n'est pas due au temps écoulé; car, comme nous le verrons bientôt, un intervalle de quelques minutes ne diminue pas sensiblement la force de ces courants.

Je dois également noter la modification qui se vérifie dans le pouvoir électromoteur secondaire des nerfs, tel que je l'ai décrit, dans des circonstances particulières et déterminées. Lorsqu'on emploie un courant d'une plus grande intensité ou qu'on prolonge davantage son action sur les nerfs, il arrive pour les gros filaments nerveux pris sur l'homme ou sur le bœuf, que le courant développé entre les points touchés par l'électrode positive et les points neutres correspondants est très-faible ou nul; il arrive même, dans les circonstances dont j'ai parlé, que cette portion du nerf donne un courant en sens contraire du courant de la pile, c'est-à-dire dans le même sens du courant qu'on a entre les points qui ont été touchés par les deux électrodes.

L'expérience fondamentale réussit parfaitement sur le nerf intact et en opérant sur l'animal vivant. J'ai fait plu-

sieurs fois cette expérience sur le sciatique de poulet et de lapin ; et en opérant également sur le nerf sciatique intact d'une des cuisses, et sur ce nerf coupé de l'autre cuisse du même animal, je n'ai pas trouvé de différence dans l'intensité des courants.

L'expérience réussit également avec des nerfs pris sur des animaux tués depuis vingt à trente heures, ou sur des nerfs séparés des animaux après la mort, et conservés pendant ce temps sous une cloche dans l'air saturé d'humidité. Les courants ainsi obtenus ne sont qu'un peu plus faibles que les courants obtenus avec les nerfs frais, mais l'intensité relative des trois courants et leur direction sont les mêmes dans les deux cas.

Les circonstances qui tendent à détruire le pouvoir électromoteur secondaire des nerfs, sont l'immersion prolongée dans l'eau, l'échauffement et un fort degré de compression du nerf.

L'expérience réussit également après avoir pratiqué une ligature dans la portion du nerf qui est parcourue par le courant, ou bien après avoir coupé le nerf dans cette portion, et en tenant les parties superposées pendant le passage du courant.

J'ai étudié la durée du pouvoir électromoteur secondaire du nerf en laissant le circuit fermé, et en employant pour extrémités du galvanomètre des lames de zinc amalgamées et les coussinets imbibés de la solution de sulfate de zinc. Sur un nerf de lapin excité par un courant de 8 petits éléments pendant deux minutes, le courant secondaire de la portion comprise entre les électrodes a fait d'abord dévier l'aiguille de 90 degrés. En laissant le circuit fermé, après deux minutes, l'aiguille s'était fixée à 35 degrés; après neuf minutes, la déviation était de 25 degrés; après quarante-quatre cette déviation était de 3 degrés, et deux heures après le commencement de l'expérience, l'aiguille était encore déviée de 2 degrés.

J'ai fait passer successivement dans le même nerf et par les mêmes points un courant alternativement de sens contraire : chaque fois le courant secondaire a été trouvé interverti, mais l'intensité plus grande de ce courant appartenait toujours à l'effet développé par le premier passage. Je n'ai trouvé aucune différence, suivant que le courant excitant était dans le sens de la ramification du nerf ou en sens contraire. Si on lave le nerf après qu'il a été assujetti au courant, on trouve son pouvoir électromoteur secondaire affaibli. J'ai comparé le courant secondaire d'un nerf intact à celui d'un nerf semblable lavé plusieurs fois dans l'eau après le passage du courant. La portion *bc* du nerf intact a donné un courant de 70 à 80 degrés, tandis que le courant du nerf lavé n'était que de 30 degrés.

La compression du nerf après le passage du courant affaiblit le courant secondaire encore plus que le lavage dans l'eau : dans une expérience, le courant secondaire du nerf intact était de 70 à 80 degrés, tandis que le courant du nerf qui avait été comprimé n'était plus que de 12 degrés.

J'ai cherché quelle était l'influence de l'intensité du courant excitant et de la durée de son passage. En augmentant le nombre des éléments de la pile, le courant secondaire augmente aussi, mais il atteint bientôt une certaine limite. Ainsi, pour un courant de 2 à 8 éléments, le courant secondaire augmente, mais l'augmentation cesse bientôt lorsque le nombre des éléments devient plus grand. Quant à la durée du passage du courant, j'ai coupé le nerf sciatique d'une brebis en quatre portions égales, et j'ai après soumis successivement chacune de ces portions au même courant pour un temps différent. Les courants obtenus ont été les suivants :

Après 10^s	courant secondaire	30°
30^s	»	35°
1^m	»	57°
2^m	»	70°

J'ai souvent vérifié que le passage d'un courant de 2 petits éléments, et pendant deux secondes seulement, suffisait pour développer des courants secondaires bien distincts.

Lorsqu'on opère sur des gros nerfs de mouton, de bœuf, on trouve les courants secondaires les plus forts en touchant avec les coussinets ou avec les fils de platine du galvanomètre les mêmes points qui ont été en contact avec les électrodes de la pile, tandis qu'avec des filaments nerveux minces, comme ceux de grenouille et de poulet, les courants secondaires s'affaiblissent moins rapidement à mesure qu'on s'éloigne des points touchés par les électrodes. A ce propos je rapporterai une expérience faite sur les nerfs sciatiques d'un lapin, dans laquelle j'avais laissé exprès une plus longue portion de ce nerf au delà de l'électrode négative. Après avoir fait passer pendant deux minutes le courant de la pile de 8 éléments, j'ai mesuré le courant secondaire de la portion du nerf qui n'était pas parcourue par le courant, en appliquant les coussinets toujours à la même distance entre eux. Très-près des points touchés par l'électrode négative, les courants secondaires étaient de 22 degrés, à une distance plus grande de 10 à 12 degrés, et à une distance encore plus grande de 2 à 3 degrés. Il est inutile de dire que ces courants avaient la même direction, qui était, comme nous l'avons déjà dit, celle de la pile, et que même dans la dernière expérience on se tenait toujours assez éloigné de l'extrémité du nerf pour ne pas faire intervenir sensiblement le courant propre de ce tissu. J'étais naturellement amené à tenter des expériences semblables sur d'autres tissus organiques, et c'est ainsi que j'ai obtenu sur une tranche de matière cérébrale, sur un morceau de moelle épinière, les mêmes effets que sur le nerf. Également, quoique beaucoup plus faiblement qu'avec le nerf, on a des signes de courants secondaires dans des tranches de muscle ou de vessie urinaire, prises sur un animal quelconque. J'ai remarqué que la vessie perdait cette propriété après avoir été lavée

plusieurs fois dans l'eau. Je n'ai pas réussi à obtenir des courants secondaires sur des tranches de poumon, de foie et de vaisseaux sanguins lorsque j'employais les coussinets pour les extrémités du galvanomètre : il n'en était plus ainsi en substituant des fils de platine dépolarisés. J'avais alors exactement les mêmes phénomènes obtenus sur les nerfs avec les tissus dernièrement nommés.

Après avoir ainsi généralisé le phénomène du pouvoir électromoteur secondaire des nerfs, et après m'être assuré que ce pouvoir est indépendant de la vitalité de ces tissus, il était naturel d'imaginer que les phénomènes que j'avais étudiés n'étaient qu'un cas particulier de polarités secondaires. Nous savons que ces polarités se développent sur les électrodes métalliques et qu'elles sont dues aux produits électrochimiques qui se déposent sur les électrodes. Schoenbein et Peltier avaient même remarqué qu'on pouvait obtenir des signes de courants secondaires en touchant avec les extrémités du galvanomètre les points d'une masse liquide qui avaient été précédemment en contact avec les électrodes de la pile. On peut concevoir facilement que des phénomènes semblables doivent s'obtenir sur des tissus organiques qui, à cause de leur structure, peuvent conserver longuement les produits de l'électrolysation dans les points où ces produits ont été mis en liberté. On conçoit aussi que les polarités secondaires développées sur des conducteurs ayant la composition et la structure de tissus organiques doivent offrir les différents courants découverts sur les nerfs. On peut en effet facilement imiter les phénomènes développés par le passage d'un courant dans un tissu organique quelconque en prenant une bande de papier ou de toile imbibée d'eau et en touchant cette bande dans un point avec une solution alcaline et dans un autre point avec une solution acide. Entre l'alcali et l'acide, comme entre l'alcali et l'eau d'un côté, l'acide et l'eau de l'autre, on trouverait les mêmes courants qu'on a découverts sur les nerfs. Or le passage

d'un courant voltaique dans un nerf ou dans un tissu organique quelconque développe, en contact avec les électrodes, d'un coté de l'hydrogène et des oxydes, et de l'autre de l'oxygène et des acides, comme on peut facilement s'en assurer, si le courant est assez intense, avec des papiers réactifs.

Il ne peut donc exister aucune incertitude sur la manière d'interpréter en général ces phénomènes, comme un cas des polarités secondaires. Certes, la composition chimique et la structure des différents tissus organiques sont si variables, qu'il faut s'attendre à trouver des anomalies qu'on ne pourrait expliquer si facilement. Je me borne à citer quelques-unes de ces anomalies que j'ai rencontrées dans ce travail et qui auraient exigé des expériences plus nombreuses que celles que j'ai pu faire dans cette occasion. Avec les nerfs ou avec des tranches de matière cérébrale ou de moelle épinière, les courants secondaires sont très-forts en employant les coussinets pour extrémités de galvanomètre, et un peu moins forts en substituant aux coussinets des fils de platine. Au contraire, avec des tranches de muscle ou de racines, ou de tissus végétaux, les courants secondaires sont faibles ou nuls avec les coussinets et très-forts avec des fils de platine : pour des bandes de papier ou de flanelle imbibées d'eau ou de solution saline, les courants secondaires les plus forts sont obtenus comme pour les tissus végétaux en employant des fils de platine. Une autre anomalie remarquable est celle de la grande différence d'intensité du courant secondaire obtenu entre les points touchés par les deux électrodes et les points neutres suivant les différents tissus ; pour les nerfs et pour la substance cérébrale, nous savons que le courant le plus fort est celui qu'on obtient entre les points touchés par l'électrode négative et les points neutres ; avec tous les tissus végétaux, comme avec une bande de papier imbibée d'une solution de sulfate de potasse, le courant secondaire le plus fort est celui qu'on ob-

tient entre les points touchés par l'électrode positive et les points neutres.

Je n'ai plus que quelques considérations à ajouter sur les applications du phénomène découvert dans les nerfs à l'électrophysiologie. Ces applications exigent certainement de nouvelles expériences, mais on est dès ce moment dans le cas de les signaler aux expérimentateurs. Tous les électrophysiologistes connaissent les *alternatives Voltiennes* et les phénomènes qui se produisent en ouvrant le circuit d'un courant appliqué sur un nerf vivant. Il suffit de rappeler ces phénomènes électrophysiologiques pour comprendre le rôle que peut y jouer le pouvoir électromoteur secondaire des nerfs. On sait aussi qu'un nerf, au moment où il est parcouru par un courant, acquiert un pouvoir électromoteur dans les portions qui ne sont pas comprises dans le circuit. Cet état, appelé *électrotonique*, correspond aux courants secondaires que nous avons trouvés entre les points touchés par les électrodes et les points neutres, et que nous savons se développer presque au même moment que le courant voltaïque commence à passer dans le nerf. Je noterais encore comme un fait ayant une certaine analogie avec les polarités secondaires des nerfs, la différence d'excitabilité, découverte récemment en Allemagne, entre les points d'un nerf touchés par les deux électrodes.

Ces applications exigeront des études longues et patientes, mais la science aurait beaucoup à gagner si l'on parvenait à rapprocher des effets électrophysiologiques encore très-obscurs à un phénomène physique dont la nature et les lois nous sont connues.

SUR LA GÉNÉRATION DE LA FUCHSINE,

Nouvelle base organique, matière colorante rouge dérivée de l'aniline;

PAR M. A. BÉCHAMP.

En 1859, MM. Renard frères et Franc, teinturiers et fabricants de produits chimiques à Lyon, ont pris un brevet pour la fabrication et l'emploi d'une nouvelle matière colorante rouge qu'ils ont nommé *fuchsine*, rouge d'aniline. Ils l'ont obtenue en faisant réagir, à l'ébullition, diverses combinaisons métalliques sur l'aniline, savoir :

$$Cl^2Sn, \quad ClHg, \quad Cl^3Fe^2;$$

les bromures, iodures, fluorures des mêmes métaux ; les sulfates, nitrates, chlorates de mercure, d'argent, de peroxyde de fer, etc., en un mot, comme nous le verrons, des combinaisons binaires du premier ordre réductibles, ou des sels à oxacides dont la base est susceptible d'être ramenée à un degré inférieur d'oxydation ou à l'état métallique.

MM. Renard frères fabriquent, depuis le commencement de l'année 1858, pour la préparation du violet d'aniline d'abord, et de la couleur rouge ensuite, l'aniline par le procédé que j'ai publié il y a quelques années. Ces Messieurs m'ont autorisé à faire l'étude chimique de la fuchsine et ont bien voulu mettre à ma disposition tous les éléments de cette étude.

La réaction qui engendre la fuchsine étant nouvelle, j'ai dû, avant tout, chercher à connaître trois choses :

1°. La réaction s'accomplit-elle avec ou sans perte de poids?

2°. La base du composé métallique intervenant est-elle réduite ou non?

3°. L'acide du sel métallique est-il pour quelque chose dans la composition du nouveau produit ?

Cette marche m'a paru la plus rationnelle pour arriver à la solution du problème.

I. — *La réaction s'accomplit dans tous les cas sans perte de poids.*

En effet, si l'on pèse les matériaux employés, on constate que le poids du résultat est égal à celui des matières réagissantes. Il ne se dégage rien pendant la réaction, sauf un peu d'aniline qui distille. D'où l'on pouvait conclure à la présence ou de l'élément négatif, ou de l'élément positif, ou des deux éléments de la combinaison métallique, au nombre des éléments constituants de la nouvelle matière colorante. L'aniline étant une amide qui se comporte comme l'ammoniaque, on pouvait être autorisé à admettre la formation de quelque combinaison analogue aux amidures. Cependant l'identité apparente de la matière colorante engendrée par les divers procédés qui sont compris dans la méthode générale, devait contredire cette supposition.

II. — *La base du composé métallique est toujours réduite.*

Pour connaître l'influence de la base, il suffisait de faire réagir sur l'aniline quelque combinaison métallique à base réductible, et ensuite une autre combinaison du même acide à base irréductible.

Une solution *très-concentrée,* presque sirupeuse, de perchlorure de fer pur, mise à bouillir avec un excès d'aniline, développe bientôt une belle couleur rouge. Le résultat, repris par l'eau, donne un précipité dans lequel on constate facilement la présence du protoxyde de fer. Le composé ferrique a donc été réduit en composé ferreux.

Le nitrate de protoxyde de mercure cristallisé, chauffé à 200 degrés avec deux fois son poids d'aniline, développe

bientôt la couleur rouge, et l'on retrouve au fond de l'appareil *tout le mercure* réduit à l'état métallique.

Si l'on traite de même le chlorure de zinc, le sulfate de zinc, celui de cuivre, le chlorate de potasse, le nitrate de plomb, l'iodure de ce métal, etc., on trouve qu'ils sont sans action sur l'aniline au point de vue de la formation de la matière rouge.

La base étant réduite, le métal du sel ne peut pas faire partie intégrante des éléments de la nouvelle couleur. Par suite cette couleur n'est pas l'analogue des amidures que forme l'ammoniaque avec certains sels mercuriels. Mais l'élément négatif de la combinaison métallique pouvait intervenir et entrer dans la composition de la fuchsine.

III. — *L'acide du composé métallique n'intervient pas directement dans la génération de la fuchsine.*

Pour décider cette troisième question, qui a conduit à des conclusions inattendues, j'ai fait les expériences suivantes : J'ai fait bouillir un excès d'aniline avec le nitrite jaune de plomb, le nitrate de la même base, le sulfate stanneux, le chlorate de potasse, etc. L'action est absolument nulle, jusqu'à la fin l'aniline distille intacte. L'iodate de potasse est attaqué avec violence, des vapeurs d'iode se dégagent, mais la couleur rouge ne se développe pas.

Ces expériences font voir que les sels à acides oxydants et à bases irréductibles ne conviennent pas pour engendrer la combinaison rouge. Il y a même plus : des sels à acides trop facilement réductibles, alors même que la base peut être réduite, sont incapables de la produire : tel est le chromate de bioxyde de mercure.

Mais en revanche, le phosphate du même bioxyde, bouilli avec l'aniline, détermine la formation de la fuchsine, l'oxyde de mercure étant réduit à l'état métallique. Cette expérience démontre invinciblement la non-intervention de l'acide (l'acide PO^5 étant irréductible dans ces condi-

tions), et la nécessité de la présence dans le sel d'une base réductible.

Cependant tous les sels des bases de cette nature ne conviennent point, pas plus que ces bases libres ou hydratées; c'est ainsi que l'acétate de protoxyde de mercure, l'hydrate de sesquioxyde de fer, l'oxyde mercurique, ne produisent pas la fuchsine quand on les fait bouillir avec l'aniline.

L'expérience suivante me paraît tout à fait concluante. J'ai porté à 210 degrés, en ayant soin de recueillir l'aniline qui distillait, 36gr,13 de nitrate de protoxyde de mercure cristallisé et 35 grammes d'aniline.

Le sel de mercure avait été analysé : il contenait 18,2 pour 100 d'acide nitrique; le calcul d'après

$$NO^5, Hg^2O, 2HO,$$

exige

$$19,29;$$

il était donc un peu basique.

Le mélange étant en pleine fusion, la couleur rouge développée et l'appareil refroidi, on a trouvé 70gr,9 de produit. La perte était insignifiante.

Toute la masse a été reprise par un excès d'eau de baryte. Après un séjour prolongé dans un lieu chaud, on a filtré et lavé à l'eau de baryte étendue le précipité pâteux qui s'était formé. Les liqueurs barytiques réunies mesuraient exactement 1 litre et devaient contenir l'acide nitrique correspondant à 36gr,13 de nitrate mercureux. Avec une partie de cette liqueur, qui a été saturée d'acide carbonique et évaporée à siccité, on a constaté que le résidu de l'évaporation, après l'élimination du carbonate de baryte, n'était composé que de nitrate. Dans deux autres portions on a dosé, indirectement, l'acide nitrique par le sulfate de baryte.

a. 162cc,5 de la solution barytique, correspondants à 5gr,87 de nitrate mercureux, sont évaporés à siccité. Le ré-

sidu repris par l'eau étant neutre au papier réactif a été filtré et précipité par l'acide sulfurique. Sulfate de baryte obtenu = $2^{gr},5$. Acide nitrique proportionnel $1^{gr},158$. L'acide nitrique correspondant à $5^{gr},87$ de nitrate, d'après l'analyse de ce sel, = $1^{gr},07$.

b. 100 centimètres cubes de la même solution barytique, correspondant à $3^{gr},613$ de nitrate mercureux, traités par l'acide carbonique, évaporés à siccité, etc., ont produit : sulfate de baryte = $1^{gr},337$, soit acide nitrique = $0^{gr},620$. $3^{gr},613$ du même nitrate de mercure contenaient $0^{gr},657$ d'acide nitrique.

L'acide nitrique se retrouve donc intact dans le produit brut de la réaction, et comme il y a de l'aniline libre, il doit s'y trouver à l'état de nitrate de cette base, l'eau étant fournie par le nitrate de mercure. J'ai déjà dit que tout le mercure était réduit, en voici la preuve.

La partie insoluble dans l'eau de baryte qui était restée sur le filtre, y a été reprise par l'alcool bouillant, qui dissolvit la matière colorante encore mêlée d'aniline libre. Il se trouva au fond du filtre un gros globule de mercure qui a été pesé. Son poids était de $26^{gr},12$. Les $36^{gr},13$ de nitrate mercureux, supposé neutre, contiennent $25^{gr},81$ de mercure.

Cette expérience démontre que ni l'acide, ni le métal du nitrate ne font partie intégrante de la fuchsine. Seul l'oxygène de l'oxyde est l'élément actif de la réaction. Mais il se pourrait que le chlore, le brome, etc., des chlorures, bromures, etc., réductibles, se trouvât au nombre des éléments de la matière colorante formée dans ces circonstances. Cette supposition est gratuite, car la fuchsine que l'on isole de ces réactions ne contient ni chlore, ni brome, ni iode, pas plus qu'elle ne contient aucun des éléments des oxacides des sels sous l'influence desquels elle peut également naître. Cependant, pour résoudre directement cette question, nous nous adresserons au procédé qui fit découvrir la fuchsine,

à l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline. Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes, comme le font MM. Renard frères et Franc, une partie de bichlorure d'étain anhydre avec deux parties d'aniline, il se développe une belle coloration rouge. Le poids du résultat est égal à celui des éléments employés. Le produit se prend par le refroidissement en une masse de la consistance du miel. Si on l'abandonne à lui-même au contact de l'air, il finit par se durcir : ce phénomène s'expliquera tout à l'heure.

Lorsqu'il est récent, ce produit est un mélange qui contient du chlorhydrate d'aniline, du protochlorure d'étain, des matières colorantes (de la fuchsine? du violet? une base jaune?), le tout maintenu en dissolution par de l'aniline. Pour l'analyser, on le broie avec de la benzine bien sèche : cet hydrocarbure enlève l'aniline non combinée et des matières brunes. Bientôt on parvient ainsi à réduire la masse en une poudre rouge plus ou moins violacée. Cette poudre contient virtuellement tous les éléments de l'aniline et du bichlorure d'étain. La fuchsine, et sans doute les autres composés qui ont été nommés un peu plus haut, n'y existent pas encore, ils y sont en puissance comme disent les métaphysiciens. Pour que la fuchsine se forme dans ce cas, il faut l'intervention de l'eau.

1°. Si l'on fait bouillir cette poudre avec de l'eau, on obtient une dissolution d'un beau rouge qui, par évaporation, laisse cristalliser du chlorhydrate d'aniline que l'on peut, par des cristallisations répétées, débarrasser de la matière colorante qui y adhère.

2°. Si on la fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu, et que l'on traite la dissolution par l'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité rouge-brun qui, recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool, laisse pour résidu du protosulfure d'étain. C'est parce que le protochlorure d'étain existe dans le produit récent de la réaction du bichlorure sur l'aniline, que la matière durcit au contact de l'air par l'ab-

sorption de l'oxygène. Aussi, lorsqu'on analyse après quelques mois la pâte de fuchsine du commerce, n'en isole-t-on plus que du bioxyde d'étain.

3°. Un certain poids, 12^{gr},95, de la même poudre est traité par l'eau chaude et additionné de bicarbonate de potasse cristallisé; de l'acide carbonique se dégage, et on trouve que le dégagement de ce gaz s'arrête lorsque la quantité du sel alcalin est proportionnelle à celle du bichlorure d'étain dont les éléments sont virtuellement contenus dans la poudre rouge-violacée, sans doute sous la forme d'une combinaison idéale Cl Sn, ClH, unie soit à l'aniline, soit à la substance qui par son action sur l'eau engendre la fuchsine et les autres combinaisons qui paraissent se produire simultanément ou subsidiairement. Quoi qu'il en soit, pour décomposer complétement les 12^{gr},95 de la poudre rouge-violacée, il a fallu employer :

Bicarbonate de potasse pur... $(CO^2)^2 KO, HO = 8^{gr},9$.

Ces 8^{gr},9 de bicarbonate équivalent à 3^{gr},25 d'acide chlorhydrique. Or par l'expérience directe on savait que dans les 12^{gr},95 de la poudre il y avait 6^{gr},09 de bichlorure d'étain, qui produiraient 3^{gr},42 d'acide chlorhydrique. On a donc :

Expérience.

Acide chlorhydrique........ 3^{gr},25.

Calcul.

Acide chlorhydrique........ 3^{gr},42.

Après la saturation, on obtient une dissolution incolore qui contient de l'aniline que j'ai pu doser et du chlorure de potassium qui, comme on vient de le voir, contient tout le chlore du chlorure métallique employé dans la réaction. On s'est assuré, du reste, que le potassium n'est combiné qu'avec du chlore à l'état de chlorure. Le précipité qui se

forme en même temps contient, avec le protoxyde d'étain, la fuchsine et les autres composés qui peuvent se former en même temps qu'elle. Nous verrons plus loin comment on peut obtenir la fuchsine pure et la séparer des composés qui l'accompagnent. Disons seulement que la quantité de bioxyde d'étain obtenu par la calcination du protoxyde résultant de cette analyse, pesait $3^{gr},7$, et que les $6^{gr},09$ de bichlorure d'étain employés dans la réaction en auraient produit $3^{gr},51$.

Il me paraît démontré, par ce qui précède, 1° que les sels de toutes les bases ne sont pas capables de développer la couleur rouge avec l'aniline : les sels à bases réductibles conviennent seuls, jusqu'à un certain point; 2° que l'élément négatif des combinaisons métalliques du premier ou du second ordre ne peut entrer dans la composition de la fuchsine, si ce n'est l'oxygène de la base des oxysels.

Nous avons vu que l'acide des sels, les acides en général n'interviennent pas dans la réaction autrement que par leur présence. L'acide nitrique lui-même résiste à l'action de l'aniline jusqu'à la température de 210 degrés. On peut s'assurer directement de ce fait. Le nitrate d'aniline, le sel peut-être le moins altérable des sels de cette base, peut être chauffé avec elle sans qu'il se manifeste de décomposition. L'aniline distille sans altération. Le nitrate s'y dissout à l'aide de la chaleur, et si cette dissolution est saturée, le nitrate recristallise intact. Ce n'est que dans certaines circonstances, qui seront développées ailleurs, qu'une réaction assez curieuse peut s'établir dans ce cas.

Toutefois il y a un acide que j'ai trouvé capable d'engendrer la fuchsine, c'est l'acide arsénique. Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec l'aniline, il y a réduction, et la couleur rouge se produit. L'acide arsénieux est sans action, l'aniline inaltérée distille et l'acide reste.

L'acide phosphorique, avons-nous vu, est sans action; il en est de même du protochlorure de phosphore, du per-

chlorure et de l'oxychlorure. Ces combinaisons s'unissent à l'aniline sans déterminer la formation de la couleur rouge.

DE L'EXTRACTION DE LA FUCHSINE.

I. *Du produit de l'action du nitrate mercureux.* — Lorsqu'on délaye le produit de la réaction dans l'eau, il se produit une dissolution rouge, qui par évaporation fournit du nitrate d'aniline mêlé d'aniline et de matière colorante rouge (fuchsine). Après la décantation de cette liqueur, j'agite le précipité pâteux qui reste au fond du vase avec une solution de carbonate de soude : il se dégage de l'acide carbonique, le reste du nitrate d'aniline est décomposé, et il se forme du nitrate de soude. La masse semi-liquide qui reste au fond du vase est chauffée pendant quelque temps à 150 degrés pour chasser l'eau : elle devient plus consistante; elle est alors traitée par une grande quantité de benzine qui lui enlève l'aniline chargée de matières brunes et la réduit peu à peu en une masse dure pulvérisable. On commence alors des lavages à l'éther tant que ce véhicule se colore. La matière pulvérulente, devenue verte, qui résulte de ce traitement, étant séchée à l'étuve, est reprise par un léger excès d'acide chlorhydrique étendu qui dissout la fuchsine en se colorant en rouge. Une certaine quantité de matière refuse constamment de se dissoudre; cette partie est une matière colorante violette, soluble avec cette couleur dans l'alcool. La dissolution chlorhydrique étant filtrée, on y ajoute de l'ammoniaque étendue. Il se forme ainsi un volumineux précipité rouge de fuchsine hydratée. Le produit desséché est redissous dans le moins d'alcool possible pour en reprécipiter la fuchsine par l'éther. Cette base est en effet peu soluble dans l'alcool éthéré et tout à fait insoluble dans l'éther pur. On la recueille et on la fait sécher : elle apparaît alors sous la forme de paillettes non cristallines d'un vert métallique éclatant.

II. *Du produit de l'action du bichlorure d'étain.* —

Pour cela on se sert de la poudre rouge-violacée que l'on obtient en broyant ce produit avec la benzine. Cette poudre, délayée dans l'eau, y est traitée par un léger excès de bicarbonate de potasse. Il se forme une liqueur incolore et un précipité rouge que l'on recueille sur un filtre et épuise par l'alcool concentré et bouillant. La dissolution alcoolique est évaporée à siccité. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique étendu qui laisse, non dissous, une quantité variable de composé violet. La dissolution chlorhydrique est précipitée par l'ammoniaque étendue. Le précipité rouge étant desséché, est lavé à l'éther qui dissout une substance jaune, laquelle contient une nouvelle base organique. Le résidu insoluble de ce traitement est enfin redissous dans l'alcool d'où l'on précipite la fuchsine pure par l'éther.

La fuchsine est une base organique peu soluble dans l'eau, cette dissolution est d'un beau rouge. Elle est très-soluble avec la même couleur dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'acétone. Elle engendre des sels incristallisables dont les dissolutions sont rouges lorsqu'ils sont neutres, et jaunes en présence d'un excès d'acide. L'acide sulfureux décolore peu à peu sa dissolution, mais par la concentration, à une douce chaleur, la couleur rouge reparaît : elle se comporte à cet égard comme la couleur des pétales de roses.

Le chlorhydrate de fuchsine est un sel jaune-rougeâtre, incristallisable. Sa dissolution concentrée est d'un rouge intense. Lorsqu'on traite cette dissolution par l'oxalate d'ammoniaque, le phosphate de soude, l'arséniate de potasse, on obtient des précipités rouges d'oxalate, de phosphate et d'arséniate de fuchsine qui ne paraissent insolubles que dans le milieu où ils sont précipités, car si on les lave à l'eau, ils se redissolvent en partie. Le sulfate et le nitrate sont également incristallisables.

La dissolution légèrement acide du chlorhydrate de fuchsine produit avec le bichlorure de platine un précipité violet foncé qui ne se dépose que par le séjour dans un lieu chaud. Ce sel est insoluble dans l'eau froide; il est soluble dans l'alcool, l'esprit-de-bois avec une belle couleur violette; il n'est que très-peu soluble dans l'éther. On ne parvient pas à l'obtenir sous forme cristalline.

Analyse de la fuchsine. — Pour obtenir la fuchsine suffisamment pure pour l'analyse, il faut la dissoudre dans l'alcool et la précipiter par l'éther à plusieurs reprises. Il faut enfin la laver à l'éther anhydre tant que celui-ci passe coloré en jaune. Pour la priver complétement de l'éther, il est nécessaire de la chauffer pendant longtemps à 160 degrés.

I. Fuchsine par le Cl^2Sn. Précipitée de son chlorhydrate par l'ammoniaque, $0^{gr},24$.
Acide carbonique $0^{gr},638$; carbone $0^{gr},174$. Carbone pour 100, 72,5.

II. Poids de la matière $0^{gr},4205$. Fuchsine par Cl^2Sn.
Acide carbonique $1^{gr},121$, carbone $0^{gr},305697$. En centièmes, $C = 72,69$.
Eau $0^{gr},218$, hydrogène $0^{gr},0242$. En centièmes, $H = 5,75$.

III. Poids de la matière $0^{gr},365$.
Eau $0^{gr},174$, hydrogène $0^{gr},01933$. En centièmes, $H = 5,29$.

IV. Poids de la matière $0^{gr},232$. Par le nitrate mercureux.
Acide carbonique $0^{gr},617$, carbone $0^{gr},16826$. En centièmes, $C = 72,53$.

V. Poids de la matière $0^{gr},317$. Par le nitrate mercureux.
Acide carbonique 0,841, carbone 0,22934. En centièmes, $C = 72,34$.
Eau 0,180, hydrogène 0,01999. En centièmes, $H = 6,3$.

VI. Poids de la matière $0^{gr},181$. Volume de l'azote à zéro et $H = 76^{cm} = 19^{cc},55$.
Azote $0^{gr},02456$. En centièmes, $N = 13,57$.

VII. Poids de la matière $0^{gr},2805$. Par le nitrate mercureux.
Volume de l'azote à zéro et $H = 760^{mm} = 31^{cc},39$.
Azote $0^{gr},039432$. En centièmes, 14,06.

De ces nombres on peut déduire les deux formules suivantes :

$C^{12}H^5NO$.		$C^{12}H^6NO$.	
Carbone....	72,727	Carbone....	72,0
Hydrogène..	5,051	Hydrogène..	6,0
Azote......	14,141	Azote......	14,0
Oxygène....	8,081	Oxygène....	8,0
	100,000		100,0

Le chlorhydrate de fuchsine contient, d'après trois dosages, en centièmes :

Acide chlorhydrique...	17,30
	15,25
	16,94
Moyenne...	16,49

D'après cela ces formules doivent être doublées.

Dans la première hypothèse, le chlorhydrate a pour formule

$$C^{24}H^{10}N^2O^2, ClH,$$

et exige 15,6 pour 100 d'acide chlorhydrique; dans la seconde hypothèse, la formule serait

$$C^{24}H^{12}N^2O^2, ClH;$$

elle veut 15,43 pour 100 d'acide chlorhydrique.

Deux dosages de platine du chloroplatinate ont donné

I. Platine pour 100...	24,43
II. Platine pour 100...	24,56
Moyenne...	24,495

L'équivalent du chloroplatinate, calculé avec cette moyenne, est égal à 403,75. La formule

$$C^{24}H^{10}N^{2}O^{2},\ ClH,\ Cl^{2}Pt = 404,4,$$

et exige platine pour 100 = 24,46. La formule

$$C^{24}H^{12}N^{2}O^{2},\ ClH,\ Cl^{2}Pt = 406,4,$$

et exige platine pour 100 = 24,34.

La première formule fait de la fuchsine une isomère de l'azoxybenzide, la seconde une isomère de l'oxaniline, combinaison encore inconnue.

L'étude des combinaisons et des transformations de la fuchsine, l'équation de sa génération décideront entre ces deux formules, dont la première représente le mieux les données expérimentales.

On comprend que j'hésite à donner l'équation en vertu de laquelle naît la fuchsine. Sa formation est précédée de celle d'un composé blanc; dans tous les cas, elle est accompagnée ou suivie de celle d'un composé basique jaune et d'une matière violette. Ces deux derniers composés, ainsi qu'une expérience me l'a démontré, dérivent d'une même transformation de la fuchsine. Quant au composé blanc dont je viens de parler, il m'est prouvé qu'il est en relation directe avec la réaction qui engendre la fuchsine, et qu'il est un des termes de l'équation de cette réaction, de même que la fuchsine elle-même est un terme de l'équation du violet et de la base jaune.

Un Mémoire plus étendu contiendra mes recherches sur des combinaisons nouvelles de l'aniline avec des composés métalliques et métalloïdiques, et sur les composés divers, dont il vient d'être fait mention, qui précèdent ou suivent la production de la fuchsine, substance si intéressante tant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel.

QUELQUES EXPÉRIENCES ÉLECTRODYNAMIQUES AU MOYEN DE CONDUCTEURS FLEXIBLES;

Par M. F.-P. LE ROUX.

Les personnes qui ont à démontrer en public les phénomènes de l'électrodynamique me sauront peut-être gré d'indiquer les expériences suivantes, qui, si elles n'apprennent rien aux physiciens de profession, pourront cependant leur paraître propres à frapper l'esprit de leurs auditeurs.

Ces expériences sont relatives à l'emploi de fils conjonctifs très-fins; la flexibilité qui résulte de cette finesse permet de faire avec leur secours un assez grand nombre d'expériences très-démonstratives, mais qu'on a négligées jusqu'ici.

On peut prendre ces fils soit en platine, soit en argent. Le platine s'emploiera de préférence lorsqu'on voudra montrer des effets qui gagnent en visibilité par l'incandescence du fil. Comme renseignement, je dirai qu'une douzaine d'éléments Bunsen suffit pour porter à une incandescence convenable un fil de platine de $\frac{1}{15}$ environ de millimètre sur une longueur de 15 à 20 centimètres.

Quand au contraire on veut éviter l'incandescence, et en même temps avoir un fil conjonctif très-long sans trop affaiblir l'intensité du courant, on doit employer surtout l'argent. C'est ainsi, par exemple, qu'avec dix éléments Bunsen, ou même moins, on pourra envoyer un courant, assez énergique pour tous les effets à produire, dans une longueur de 40 à 50 centimètres d'un fil d'argent, d'une grosseur désignée dans le commerce par la marque $2\,\mathrm{P}\frac{1}{2}$, ce qui correspond à $\frac{1}{15}$ de millimètre environ.

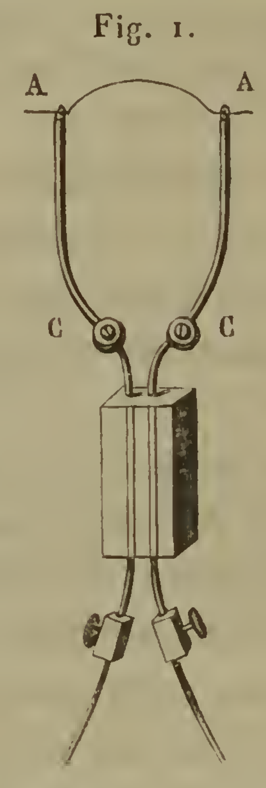
Je laisserai au lecteur le soin d'imaginer comment, avec l'aide de ces conducteurs flexibles, on peut suppléer à plusieurs appareils connus, et je décrirai seulement trois expériences nouvelles.

I. — *Distribution dans l'espace des lignes magnétiques.*

C'est ici le cas de se servir d'un fil de platine rendu incandescent, tant pour rendre les effets plus visibles que pour ajouter à la flexibilité du conducteur.

Pour tenir celui-ci commodément, on emploie une pince dont la figure donnera une idée plus rapide que toute des-

Fig. 1.



cription. Disons seulement que CC sont deux charnières qui peuvent faire varier l'écartement des extrémités AA. Ces deux extrémités sont formées de deux petites lames de platine, percées chacune d'un petit trou par lequel passe le fil. Cette disposition est nécessaire à cause des torsions que le fil aurait fréquemment à subir si ses extrémités étaient fixées d'une manière invariable.

A l'aide de ce système il est très-facile de présenter le conducteur rendu incandescent aux pôles soit d'un électro-aimant, soit d'un aimant puissant. On voit alors le fil

prendre des configurations variables suivant qu'on donne à la ligne qui joint ses extrémités la position axiale ou transversale, et suivant le sens du courant.

Je ne discuterai pas ici les formes diverses de ces configurations : je rappellerai seulement aux lecteurs de ces *Annales* que M. Plucker a énoncé (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e serie, février 1859, t. LV, p. 241), à propos de l'action d'un aimant sur l'arc voltaïque, le principe général de ces phénomènes.

II. — *Attraction du fil conjonctif par une masse de fer doux.*

Dans l'expérience bien connue d'Arago on voit des particules très-légères de fer rester adhérentes à un fil conducteur ; ici, au contraire, c'est le conducteur qui est attiré par une masse de fer. Il y a dans notre expérience un mouvement visible qui apporte à l'esprit du spectateur une nouvelle conviction.

L'expérience est d'ailleurs très-facile à faire : on prend un fil fin d'argent que l'on fixe dans la pince précédemment décrite, et qu'on laisse pendre. Il suffit, lorsque le courant le traverse, d'en approcher une masse de fer assez considérable, surtout offrant une grande surface, pour voir le conducteur s'y précipiter et y rester adhérent.

III. — *Enroulement spontané du fil conjonctif autour d'un pôle d'aimant.*

Cette expérience est assez frappante, surtout lorsqu'on la rapproche de l'aimantation du fer doux par un courant contourné en hélice.

Sur l'un des pôles d'un électro-aimant ou d'un fort aimant en fer à cheval, à branches verticales, on fixe une armature de fer doux de 8 ou 10 centimètres de longueur, tournée et polie. On attache un bout d'un fil d'argent auprès de cette armature, l'autre bout étant tenu à la main, mais assez librement pour que le fil puisse obéir aux forces

qui le sollicitent. Si on fait traverser ce fil par un courant, on le voit s'enrouler autour de l'armature, et cela en formant une hélice de sens convenable pour donner à l'armature la même aimantation que celle qu'elle possède.

Pour faire plus commodément cette expérience et la rendre pour ainsi dire indéfinie, on peut disposer au-dessus de l'aimant une petite bobine métallique sur laquelle est enroulé du fil. De cette façon l'expérience peut marcher sans le secours d'un opérateur ; en outre, la longueur du fil parcourue par le courant restant constante, on n'a pas à craindre de brûler celui-ci, comme cela arrive quelquefois.

La *fig.* 2 montre bien la disposition de l'appareil.

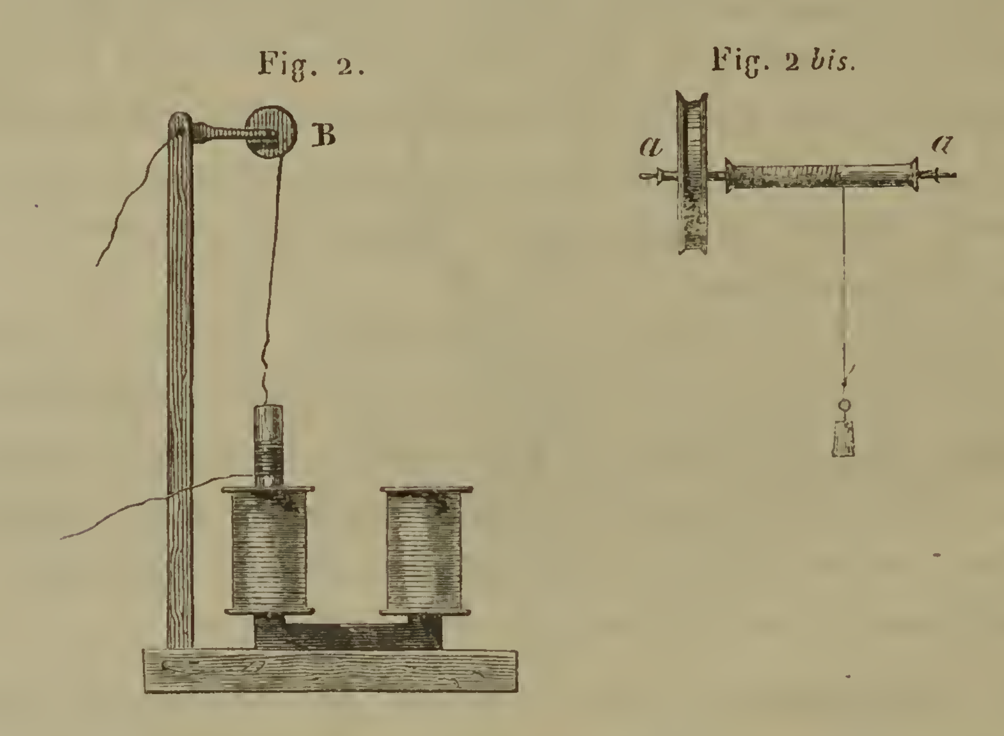


Fig. 2. Fig. 2 *bis*.

Pour régulariser le mouvement et l'empêcher de s'accélérer outre mesure, on peut, comme l'indique la *fig.* 2 *bis*, faire porter à l'axe de la bobine B un cylindre beaucoup plus petit sur lequel s'enroule, en sens contraire du fil d'argent, un fil de soie tendu par un poids de force convenable.

Il est presque inutile d'ajouter que pour assurer la communication, les extrémités *aa* de l'axe doivent être formées d'un fil de platine roulant dans un trou pratiqué dans une petite lame de même métal.

NOTE SUR LA THÉORIE DE LA RÉFLEXION ET DE LA RÉFRACTION;

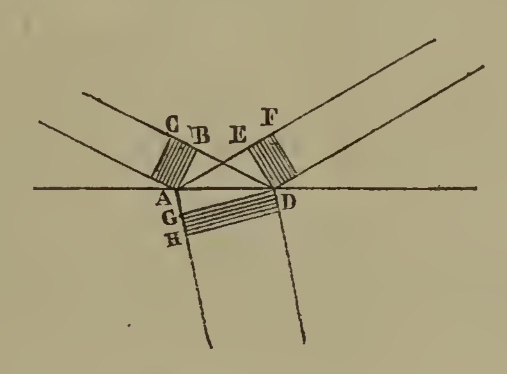
PAR M. J. JAMIN.

Je me propose de donner dans cette Note une démonstration élémentaire des formules de M. Cauchy sur la réflexion et la réfraction à la surface des corps transparents. Je commencerai par rappeler en les discutant les solutions que l'on doit à Fresnel, à Neumann et à Mac Cullagh.

Désignons par v, u, w les vitesses vibratoires des ondes incidente, réfléchie et réfractée quand elles passent par le point D, et posons

$$v = \sin 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T}, \quad u = a \sin 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T}, \quad w = b \sin 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T}.$$

Il est évident qu'au moment considéré une masse d'éther $ABC = M$, d'épaisseur λ, aura transmis sa force vive $\Sigma M v^2$ à deux autres, l'une $DEF = M$ dans l'onde réfléchie,



l'autre $DGH = M'$, d'épaisseur λ', dans l'onde refractée, et l'on aura

$$\Sigma M v^2 = \Sigma M u^2 + \Sigma M' w^2,$$

ou

$$(1 - a^2) M \Sigma \sin^2 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T} = b^2 M' \Sigma \sin^2 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T},$$

ou enfin

$$1 - a^2 = b^2 \frac{M'}{M}.$$

Or on a

$$\frac{M'}{M} = \frac{DG}{AB} \cdot \frac{\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{d'}{d} = \frac{\cos r}{\cos i} \frac{\sin r}{\sin i} \frac{d'}{d}.$$

Il faudra donc pour évaluer $\frac{M'}{M}$ connaître $\frac{d'}{d}$, c'est-à-dire les rapports des densités de l'éther dans le second et dans le premier milieu.

En général, on sait que la vitesse V de propagation de la lumière dans un corps est égale à $\sqrt{\frac{e}{d}}$; on aura donc entre deux milieux différents :

$$\frac{V}{V'} = \sqrt{\frac{e}{e'}} \sqrt{\frac{d'}{d}} = \frac{\sin i}{\sin r},$$

et cette relation déterminerait $\frac{d'}{d}$ si l'on connaissait $\frac{e}{e'}$. Ici Fresnel fait une première hypothèse : il admet que les élasticités e et e' sont égales dans tous les corps, mais que densités d et d' sont différentes. Plus tard il supposera que dans les cristaux l'élasticité change avec la direction autour d'un point, ce qui semble impliquer une contradiction. Son hypothèse est donc entièrement gratuite, et il aurait pu, avec le même degré de vraisemblance, considérer l'éther comme offrant dans les divers corps une élasticité variable, mais une densité constante, et poser $d = d'$. Ce que l'on voit clairement ici, c'est d'abord la nécessité de faire une de ces deux hypothèses pour que l'équation des forces vives soit déterminée ; c'est ensuite l'impossibilité de la justifier rationnellement. On en est donc réduit à les essayer toutes les deux et à se décider ensuite entre elles en comparant les résultats du calcul à ceux de l'expérience. Si l'on admet

avec Fresnel que $e = e'$, $\frac{d'}{d}$ est égal à $\frac{\sin^2 i}{\sin^2 r}$ et l'équation des forces vives devient

$$(1) \qquad 1 - a^2 = b^2 \frac{\sin i \cos r}{\sin r \cos i}.$$

Si au contraire on supposait, comme Mac-Cullagh et Neumann, que $d = d'$, on trouverait

$$(\alpha) \qquad 1 - a^2 = b^2 \frac{\sin r \cos r}{\sin i \sin i}.$$

Dans les deux cas on aura une première relation entre a et b.

Pour en trouver une seconde, il faut remarquer que si on considère une tranche très-mince du milieu supérieur en contact avec la surface de séparation AD, elle est animée de deux vitesses, la première v qui lui est donnée par l'onde incidente, la deuxième u qui lui est imprimée par l'onde réfléchie, tandis que dans la tranche du milieu inférieur qui suit la surface AD, il n'y a que la vitesse w de l'onde réfractée. Alors Fresnel admet que la somme des composantes de v et de u suivant AD est égale à la composante de w suivant la même direction ; car si cela n'avait pas lieu, « l'une des tranches aurait glissé sur l'autre d'une quantité d'un ordre bien supérieur au déplacement relatif des tranches contiguës de chaque milieu considéré séparément. » En admettant cette hypothèse, il y a à considérer deux cas : 1° celui où les vibrations sont normales au plan d'incidence et parallèles à la surface ; 2° celui où elles sont dans le plan d'incidence.

Dans le premier cas, les composantes horizontales des vibrations sont égales aux valeurs absolues de ces vibrations et l'on a

$$v + u = w,$$

ou

$$(2) \qquad 1 + a = b,$$

et on tire des équations (1) et (2),

$$a = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}, \quad b = \frac{2\sin r \cos i}{\sin(i+r)}.$$

Les intensités des rayons incident, réfléchi et réfracté sont

$$M, \qquad Ma^2, \qquad M' b^2,$$

ou

$$1, \qquad a^2, \qquad \frac{M'}{M} b^2,$$

ou enfin

$$1, \quad \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}, \quad 1 - \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}.$$

Dans le second cas, où les vibrations sont dans le plan d'incidence, les composantes horizontales sont $v \cos i$, $u \cos i$, $w \cos r$, ce qui donne :

$$(v+u)\cos i = w \cos r,$$

ou

(3) $$(1+a)\cos i = b\cos r.$$

On tire des équations (1) et (3) des valeurs différentes de a et de b qui sont :

$$a' = -\frac{\tang(i-r)}{\tang(i+r)}, \quad b' = \frac{2\sin r \sin i}{\sin i \cos i + \sin r \cos r},$$

et pour les intensités des trois rayons :

$$1, \quad \frac{\tang^2(i-r)}{\tang^2(i+r)}, \quad 1 - \frac{\tang^2(i-r)}{\tang^2(i+r)}.$$

Or, en consultant l'expérience, on trouve que $\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$ et $\frac{\tang^2(i-r)}{\tang^2(i+r)}$ expriment les intensités des rayons réfléchis quand ils sont polarisés dans le plan d'incidence et dans le

plan perpendiculaire : l'expérience et le calcul sont donc d'accord, pourvu qu'on admette que les vibrations sont perpendiculaires au plan de polarisation.

Examinons maintenant ce qui arriverait du calcul si on adoptait la deuxième hypothèse que l'on peut faire sur la constitution de l'éther, c'est-à-dire si on supposait $d = d'$; alors les équations (1) et (3) subsisteraient et celle des forces vives serait

$$(\alpha) \qquad (1 - a^2) = b^2 \frac{\sin r \cos r}{\sin i \cos i}.$$

Quand les vibrations sont parallèles à la surface, on déduirait de (α) et (2),

$$a = \frac{\tang(i - r)}{\tang(i + r)}, \quad b = \frac{2 \sin i \cos i}{\sin(i + r)\cos(i - r)},$$

et pour les intensités,

$$a^2 = \frac{\tang^2(i - r)}{\tang^2(i + r)}, \quad \frac{M'}{M} b^2 = (1 - a^2) = 1 - \frac{\tang^2(i - r)}{\tang^2(i + r)}.$$

Quand les vibrations sont dans le plan d'incidence, on tirerait des équations (α) et (3),

$$a' = \frac{\sin(i - r)}{\sin(i + r)}, \quad b' = \frac{2 \sin i \cos i}{\sin(i + r)},$$

et pour les intensités,

$$a'^2 = \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)}, \quad \frac{M'}{M} b'^2 = 1 - a'^2 = 1 - \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)}.$$

La deuxième hypothèse conduit donc aux mêmes formules des intensités que la première, avec cette différence que $\frac{\tang^2(i - r)}{\tang^2(i + r)}$ correspond au cas où les vibrations sont perpendiculaires au plan d'incidence, et $\frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)}$ à ce-

lui où elles sont dans ce plan. Pour que ces expressions représentent l'expérience, il faudrait donc admettre que les vibrations sont dirigées dans le plan de polarisation.

En elles-mêmes, ces deux solutions sont aussi légitimes l'une que l'autre, puisqu'elles s'appuient sur des hypothèses également possibles; et comme elles reproduisent l'expérience avec la même fidélité, elles laissent absolument indécise la double question de la constitution de l'éther et de la direction des vibrations; mais comme d'autres phénomènes avaient fait penser à Fresnel que cette direction est perpendiculaire au plan de polarisation, il accepta la première solution et rejeta la seconde. Nous allons voir cependant que la première conduit à une conséquence impossible et la deuxième à une conséquence probable.

On a décomposé 1° la vibration incidente en deux autres $\cos i$ et $\sin i$; 2° la vibration réfléchie en une composante horizontale $a \cos i$, et en une autre verticale qui est $-a \sin i$, à cause du changement de direction du rayon; 3° enfin la vibration réfractée en $b \cos r$ et $b \sin r$. L'équation des forces vives établit une relation entre a et b, le principe de Fresnel en détermine une autre entre $\cos i$, $a \cos i$ et $b \cos r$, et on ne tient aucun compte des composantes verticales. Mais précisément parce qu'on n'en parle pas, on suppose implicitement qu'elles ont les valeurs $\sin i$, $-a \sin i$ et $b \sin r$, c'est-à-dire que la réflexion se fait précisément de telle sorte que la composante verticale $\sin i$ du rayon incident donne lieu à deux composantes également verticales $-a \sin i$ et $b \sin r$ dans les ondes réfléchies et réfractées; or, pour que cela soit, il faut que l'élasticité dans le sens normal satisfasse à des conditions déterminées que nous allons chercher. En divisant l'une par l'autre les équations (1) et (3), on a

$$1 - a = b \frac{\sin i}{\sin r}$$

ou

$$(1-a)\sin i = b \sin r \frac{\sin^2 i}{\sin^2 r}.$$

Il faut donc admettre que la somme des vitesses verticales dans le premier milieu ou $(1-a)\sin i$ et la vitesse verticale $b \sin r$ dans le second soient inégales et dans un rapport variable; or cela est impossible, car elles restent toujours dans les mêmes relations de position et leur rapport ne peut changer avec l'incidence.

Non-seulement il est impossible que ce rapport soit variable, mais il doit être égal à l'unité. En effet, si Fresnel admet que les composantes horizontales sont égales au-dessus et au-dessous du plan de séparation, comme si les deux milieux étaient identiques, on doit admettre pour les mêmes raisons que les composantes verticales séparées par ce plan sont aussi égales entre elles comme elles le sont dans un même milieu. Il faut donc que le principe de Fresnel s'applique à la fois à ces deux sortes de composantes ou qu'il ne s'applique ni aux unes ni aux autres.

Au reste la transmission du mouvement de la composante incidente verticale est mécaniquement identique au choc des billes élastiques, et, dans ce problème, on sait que si V est la vitesse et m la masse de la bille choquante, m' la masse de la bille choquée primitivement en repos, on a pour la vitesse réfléchie

$$U = \frac{(m-m')V}{m+m'},$$

et pour la vitesse transmise

$$W = \frac{2mV'}{m+m'},$$

par conséquent

$$V + U = W,$$

c'est-à-dire que la somme des vitesses incidente et réfléchie est égale à la vitesse transmise.

Si maintenant on cherche quel est, d'après la deuxième solution, le rapport de $(1 - a) \sin i$ à $b \sin r$, on trouve en divisant l'une par l'autre les équations (α) et (3) :

$$1 - a = \frac{b \sin r}{\sin i},$$

$$(1 - a) \sin i = b \sin r.$$

Ce qui montre que les composantes verticales sont égales dans les deux milieux, comme nous venons de le prévoir.

En résumé, la solution acceptée par Fresnel entraîne implicitement entre les composantes verticales des vibrations une relation qu'il est difficile d'admettre, tandis qu'en supposant avec Neumann et Mac Cullagh que la densité de l'éther est constante dans tous les corps, on est conduit à des conséquences qu'il était facile de prévoir; mais alors il faut admettre que les vibrations sont dans le plan de polarisation.

Les détails qui précèdent étaient nécessaires pour que l'on pût suivre la démonstration que je vais maintenant donner. Fresnel, Neumann et Mac Cullagh ont toujours admis que les vibrations incidente, réfléchie et réfractée ont la même phase au point de la surface réfléchissante où elles se rencontrent. Mais j'ai montré dans plusieurs Mémoires précédents qu'il n'en est ainsi que dans des cas extrêmement rares et qu'en général la phase des rayons réfléchis est changée et inégalement changée suivant que le plan de polarisation est parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence. Les formules que nous venons de rappeler ne peuvent donc constituer qu'un premier degré d'approximation, et il faut reprendre le problème en lui laissant

plus de généralité. C'est ce qu'a fait M. Cauchy par des méthodes complexes, et c'est ce que je vais faire en admettant comme Neumann et Mac Cullagh que les composantes horizontales et verticales sont égales au-dessus et au-dessous de la surface de séparation des deux milieux. Je supposerai que les rayons réfléchis et réfractés ont éprouvé des changements de phase φ et φ' et je poserai :

$$v = \sin 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T}, \quad u = a \sin\left(2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T} + \varphi\right), \quad w = b \sin\left(2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T} + \varphi'\right).$$

L'équation des forces vives s'appliquera comme précédemment ; elle sera

$$(\alpha) \qquad 1 - a^2 = b^2 \frac{\sin r \cos r}{\sin i \cos i} \frac{d'}{d}.$$

Supposons d'abord que les vibrations soient dirigées dans le plan d'incidence, on aura :

$$(v + u) \cos i = w \cos r, \quad (v - u) \sin i = w \sin r,$$

$$0 = \sin 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T} [(1 + a \cos\varphi) \cos i - b \cos\varphi' \cos r]$$
$$+ \cos 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T} (a \sin\varphi \cos i - b \sin\varphi' \cos r),$$

$$0 = \sin 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T} [(1 - a \cos\varphi) \sin i - b \cos\varphi' \sin r]$$
$$+ \cos 2\pi \frac{\mathfrak{T}}{T} (- a \sin\varphi \sin i - b \sin\varphi' \sin r),$$

et comme ces équations doivent être satisfaites quel que soit $\mathfrak{T}$, elles donnent :

$$(1 + a \cos\varphi) \cos i = b \cos\varphi' \cos r, \qquad a \sin\varphi \cos i = b \sin\varphi' \cos r,$$
$$(1 - a \cos\varphi) \sin i = b \cos\varphi' \sin r, \qquad - a \sin\varphi \sin i = b \sin\varphi' \sin r.$$

Il est facile de voir que ces quatre équations de condition ne peuvent être satisfaites que si $\varphi = 0$, et $\varphi' = 0$, alors elles

se réduisent à

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} (1+a)\cos i = b\cos r, \\ (1-a)\sin i = b\sin r; \end{cases}$$

en faisant le produit des deux dernières

$$1-a^2 = b^2\frac{\sin r \cos r}{\sin i \cos i},$$

et en comparant cette dernière équation à celle des forces vives, il faut admettre que $d'=d$, c'est-à-dire que la densité de l'éther est la même dans tous les corps.

Enfin, des équations (1) on tire des valeurs de a et de b :

$$a = \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}, \quad b = \frac{2\sin i \cos i}{\sin(i+r)}.$$

Ce sont celles qui conviennent à la lumière polarisée dans le plan d'incidence, et cela indique que dans notre hypothèse ces vibrations sont dirigées dans le plan de polarisation.

Nous allons nous occuper maintenant du cas où les vibrations sont parallèles à la surface; alors on a

$$v + u = w,$$

et, en remplaçant v et w par leurs valeurs,

$$\sin 2\pi\frac{\mathfrak{T}}{\mathrm{T}}(1 + a\cos\varphi - b\cos\varphi')$$

$$+ \cos 2\pi\frac{\mathfrak{T}}{\mathrm{T}}(a\sin\varphi - b\sin\varphi') = 0.$$

Cette équation devant être satisfaite pour toutes les valeurs de $\mathfrak{T}$ donnera :

$$\text{(II)} \qquad 1 + a\cos\varphi = b\cos\varphi',$$

$$\text{(III)} \qquad a\sin\varphi = b\sin\varphi'.$$

Les relations (α), (II), (III) vont nous permettre de calculer a, b et φ en fonction de φ'. On a d'abord

$$\frac{1 + a \cos\varphi}{a \sin\varphi} = \frac{\cos\varphi'}{\sin\varphi'},$$

d'où

$$a = \frac{\sin\varphi'}{\sin\varphi - \varphi'},$$

et en posant $\varphi - \varphi' = \delta$,

(IV)
$$a = \frac{\sin\varphi'}{\sin\delta},$$

en remplaçant a par sa valeur dans l'équation (III),

(V)
$$b = \frac{\sin\varphi}{\sin\delta};$$

enfin l'équation (α) donnera, en remplaçant a et b,

$$1 - \frac{\sin^2\varphi'}{\sin^2\delta} = \frac{\sin^2(\delta + \varphi')}{\sin^2\delta} \; \frac{\sin r \cos r}{\sin i \cos i},$$

$$\sin^2\delta - \sin^2\varphi' = \sin^2(\delta + \varphi') \frac{\sin r \cos r}{\sin i \cos i},$$

$$\sin(\delta - \varphi') = \sin(\delta + \varphi') \frac{\sin r \cos r}{\sin i \cos i},$$

et en développant les sinus,

(VI)
$$\frac{\operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\varphi'} = \frac{\operatorname{tang}(i + r)}{\operatorname{tang}(i - r)}.$$

Nous pouvons poser, d'après cette dernière relation :

$$\operatorname{tang}\varphi' = \mathrm{E} \operatorname{tang}(i - r),$$
$$\operatorname{tang}\delta = \mathrm{E} \operatorname{tang}(i + r).$$

E est une fonction inconnue, mais l'expérience prouve qu'elle a une valeur extrêmement petite, et négligeable pour

toutes les incidences qui ne sont pas très-voisines de celles de la polarisation; dès lors on peut admettre qu'elle est une quantité invariable, et la considérer comme une constante spécifique qu'il faudra déterminer pour chaque substance. En remplaçant maintenant φ' et δ dans la relation (IV), on a

$$a^2 = \frac{\sin^2\varphi'}{\sin^2\delta} = \frac{\tang^2\varphi'}{\tang^2\delta}\cdot\frac{1+\tang^2\delta}{1+\tang^2\varphi'}$$

$$= \frac{\tang^2(i-r)}{\tang^2(i+r)}\left[\frac{1+E^2\tang^2(i+r)}{1+E^2\tang^2(i-r)}\right],$$

$$a^2 = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\left[\frac{\cos^2(i+r)+\varepsilon^2\sin^2(i+r)}{\cos^2(i-r)+\varepsilon^2\sin^2(i-r)}\right].$$

La formule de M. Cauchy, formule que j'ai vérifiée, est, pour le cas du rayon polarisé perpendiculairement au plan d'incidence :

$$a^2 = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\left[\frac{\cos^2(i+r)+\varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(i+r)}{\cos^2(i-r)+\varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(i-r)}\right].$$

La seule différence est que E^2 remplace dans ma formule la quantité $\varepsilon^2\sin^2 i$, qui est dans celle de Cauchy. Mais puisque l'expérience a prouvé que les termes en ε^2 n'ont de valeur sensible que pour des incidences très-voisines de l'angle de polarisation I, $\varepsilon^2\sin^2 i$ peut être considéré comme constant, égal à $\varepsilon^2\sin^2 \mathrm{I}$ et remplacé par E^2.

On trouvera de même la valeur de $\frac{M'}{M}b^2$ ou l'intensité du rayon réfracté en remplaçant φ' et δ dans l'équation (V) :

$$\frac{M'}{M}b^2 = \frac{\sin 2i\sin 2r}{\sin^2(i+r)\left[\cos^2(i-r)+E^2\sin^2(i-r)\right]}.$$

La formule de Cauchy est

$$\frac{M'}{M}b^2 = \frac{\sin 2i\sin 2r}{\sin^2(i+r)\left[\cos^2(i-r)+\varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(i-r)\right]}.$$

En rapprochant les deux cas où les vibrations sont per-

pendiculaires et parallèles au plan d'incidence, on voit que si elles sont perpendiculaires, il ne peut y avoir de changement de phase; que si elles sont parallèles, il y en a un égal à φ pour le rayon réfléchi et à φ' pour le rayon réfracté. φ et φ' sont ce que Cauchy nomme les anomalies de réflexion et de réfraction; elles expriment le retard du rayon polarisé dans le plan d'incidence sur celui qui est polarisé perpendiculairement. Ce retard peut être positif ou négatif, suivant le signe de E, et on a

$$\varphi = \varphi' + \delta,$$

$$\tang\varphi' = \mathrm{E}\,\tang(i - r), \quad \tang\delta = \mathrm{E}\,\tang(i + r).$$

Ce sont encore les formules de Cauchy avec la même différence que précédemment.

Tous ces résultats montrent que le principe *des vibrations équivalentes* dans les deux milieux suffit pour donner une solution complète du problème de la réflexion et de la réfraction; ce principe conduit avec une très-grande simplicité : 1° à conclure que la densité de l'éther est constante dans tous les milieux; 2° à fixer la direction des vibrations dans le plan d'incidence; 3° à trouver pour les amplitudes des vibrations réfléchies et réfractées, et pour leurs anomalies des formules identiques à celles de Cauchy. Or on sait que Cauchy, après avoir hésité pendant longtemps sur la question de la direction des vibrations, avait fini par admettre qu'elles sont perpendiculaires au plan de polarisation. En prouvant aujourd'hui qu'on retrouve les mêmes formules avec l'hypothèse contraire, je démontre qu'on ne peut être renseigné sur ce point par la mesure des intensités et des anomalies des rayons réfléchis. Mais il y a une différence caractéristique entre les valeurs de l'amplitude a. Pendant que Fresnel trouve qu'elle a le signe —, Neumann, Mac Cullagh et moi arrivons à lui assigner le signe +. On aurait donc un moyen de terminer cette embarrassante question

de la constitution de l'éther et de la direction des vibrations, si on pouvait expérimentalement déterminer le signe de *a*. J'ai déjà sur ce point quelques résultats; j'espère pouvoir les compléter bientôt.

RECHERCHES

Sur les acides organiques bibasiques et sur un nouveau carbure d'hydrogène dérivé de l'acide œnanthylique;

Par M. Alfred RICHE,
Professeur agrégé à l'Ecole de Pharmacie de Paris.

Quand on examine les formules des acides bibasiques organiques, on s'aperçoit aussitôt qu'il est un certain nombre d'entre eux qui présentent avec les acides monobasiques de la forme $C^nH^nO^4$ des rapports de composition remarquables et constants.

Ces acides sont :

L'acide oxalique.....	$C^4O^6, 2HO = C^4O^8, H^2$
L'acide succinique....	$C^8H^4O^6, 2HO = C^8H^4O^8, H^2$
L'acide pyrotartrique.	$C^{10}H^6O^6, 2HO = C^{10}H^6O^8, H^2$
L'acide adipique.....	$C^{12}H^8O^6, 2HO = C^{12}H^8O^8, H^2$
L'acide pimélique....	$C^{14}H^{10}O^6, 2HO = C^{14}H^{10}O^8, H^2$
L'acide subérique....	$C^{16}H^{12}O^6, 2HO = C^{16}H^{12}O^8, H^2$
L'acide sébacique....	$C^{20}H^{16}O^6, 2HO = C^{20}H^{16}O^8, H^2$

Il est aisé de voir en effet que si on retranche 2 équivalents d'acide carbonique de la formule d'un de ces corps, on est conduit à celle de l'un des acides gras monobasiques, dont l'acide formique est le terme le plus simple. Considé-

rons par exemple l'acide subérique, on aura :

$$\underbrace{C^{16}H^{14}O^{8}}_{\text{Acide subérique.}} - C^{2}O^{4} = \underbrace{C^{14}H^{14}O^{4}}_{\text{Acide œnanthylique.}}$$

Ces acides sont solides, solubles dans l'eau, surtout quand elle est à une température voisine de l'ébullition ; ils se produisent en général par l'action de l'acide nitrique sur les corps gras, et ils peuvent régénérer des acides monobasiques sous l'influence des réactifs oxydants, tels que l'acide nitrique et la potasse.

Les propriétés de ces corps ne sont encore qu'imparfaitement connues, et l'un d'eux, l'acide pyrotartrique, s'écarte notablement des autres, soit par son origine, soit par l'ensemble de ses caractères ; c'est ce qui m'a décidé à revenir sur l'étude de ces composés, dans l'espoir d'arriver à établir s'ils constituent les termes homologues d'une même série d'acides, parallèle à celle des acides gras, comme l'a admis Gerhardt, ou si ce sont des espèces distinctes qu'on ne doit pas réunir pour en constituer un genre nouveau dans les familles organiques.

J'examine dans ce premier travail l'action d'un excès de baryte sur ces corps : à cet effet, je chauffe avec lenteur un mélange intime de baryte et d'acide préalablement réduits en poudre fine, et le plus souvent, afin de modérer l'énergie de la réaction, j'incorpore dans la masse une certaine proportion de sable calciné.

1. *Acide sébacique*, $C^{20}H^{16}O^{8}, H^{2}$.

On fait un mélange aussi parfait que possible de 1 partie d'acide sébacique, de 5 parties de baryte et de 2 parties de sable, et on le chauffe faiblement dans des cornues en verre munies d'un récipient plongeant dans l'eau froide.

On voit bientôt une légère agitation se manifester dans

la poudre et sa teinte se foncer un peu. A ce moment, des gouttelettes se condensent sur le col de la cornue, qui est encore froid, et la distillation commence : il convient de ralentir l'action de la chaleur, car il se produit des vapeurs blanches qui proviennent d'une décomposition plus profonde de l'acide et qui ont le double inconvénient de diminuer le rendement de l'opération et d'entraîner mécaniquement une partie du liquide qui résulte de ce traitement.

Malgré toutes ces précautions, on ne peut pas empêcher la formation d'une quantité notable de ces gaz, surtout à la fin de la distillation, et ils se produisent alors assez abondamment pour s'enflammer aux becs de gaz de l'éclairage avec lesquels on chauffe la cornue.

Le résidu de l'opération est noir, ce qui indique aussi qu'outre la réaction principale que nous allons exprimer par une égalité, il se produit des décompositions secondaires plus profondes.

100 grammes d'acide sébacique ont fourni 28 grammes d'un liquide qui est limpide et faiblement coloré en jaune.

Quand on le soumet à la distillation en fractionnant les produits, il commence à bouillir vers 110 degrés, mais la température monte immédiatement à 125 degrés ; elle reste stationnaire entre 125 et 130 degrés assez longtemps pour que la moitié du liquide passe entre ces limites de température. On le recueille séparément, et, après lui avoir fait subir deux ou trois rectifications sur du sodium, on obtient un liquide possédant un point d'ébullition sensiblement constant.

Il est incolore, léger, mobile et doué d'une odeur faiblement aromatique qui n'est pas désagréable ; la chaleur le volatilise sans décomposition vers 127 degrés, et il distille inaltéré sur le sodium et sur l'acide phosphorique.

Il brûle avec une flamme blanche éclairante bordée de bleu. Sa densité est de 0,721 à la température de 10 de-

grés, et de 0,723 à la température de 0 degré. Il est insoluble dans l'eau; mais l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Soumis à l'analyse, il fournit les nombres suivants :

I. $0^{gr},226$ de matière ont donné 0,316 d'eau et 0,700 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},268$ de cette même substance ont donné 0,370 d'eau et 0,830 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},315$ du produit d'une troisième préparation ont donné 0,440 d'eau et 0,978 d'acide carbonique.

Ces nombres correspondent à :

	I.	II.	III.
Carbone....	84,55	84,45	84,66
Hydrogène..	15,53	15,34	15,53
	100,08	99,79	100,19

et la formule

$$C^{16}H^{18}$$

conduit à :

Carbone...........	84,21
Hydrogène........	15,79
	100,00

La densité de vapeur vient à l'appui de la formule $C^{16}H^{18}$ admise pour cette substance, car la densité théorique est 3,93, l'équivalent correspondant à 4 volumes, et l'expérience a fourni les trois nombres suivants : 3,99, 4,02, 3,99, comme l'indiquent les résultats suivants :

I.	Température du bain.....	248°
	Température de l'air......	14°
	Pression barométrique....	754^{mm}
	Volume du ballon.........	$252^{cc},5$
	Volume d'air restant......	$0^{cc},75$
	Excès de poids du ballon..	$0^{gr},370$

$$D = 3,99.$$

II.	Température du bain.....	264°
	Température de l'air......	12°
	Pression barométrique....	755^{mm}
	Volume du ballon........	274^{cc}
	Excès de poids du ballon..	0^{gr},386

$$D = 4,02.$$

III.	Température du bain.....	250°
	Température de l'air......	8°
	Pression barométrique....	763^{mm}
	Volume du ballon........	256^{cc}
	Excès de poids du ballon..	0^{gr},374

$$D = 3,99.$$

La production de ce carbure s'explique d'elle-même :

$$\underbrace{C^{20}H^{18}O^{8}}_{\text{Acide sébacique.}} + 4BaO = \underbrace{C^{16}H^{18}}_{\text{Nouveau carbure.}} + 4BaO,CO^{2}.$$

Les 8 équivalents d'oxygène de l'acide se séparent à l'état d'acide carbonique comme les 4 équivalents d'oxygène des acides gras monobasiques, de l'acide acétique, par exemple, se séparent à cet état quand on les attaque par la baryte.

Le chlore réagit sur ce carbure, mais il s'échauffe peu ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et on obtient un produit visqueux, incolore, d'une grande densité, qui, placé au soleil avec un excès de chlore, devient très-épais et ne fournit pas de cristaux sous l'influence du temps. J'ai fait plusieurs analyses de ces substances et particulièrement de celle qui contient le plus de chlore; mais les résultats de ces analyses n'étant pas concordants, je m'abstiens d'en donner le détail : on peut en conclure cependant que ce sont des mélanges de produits chlorés dérivant par substitution du carbure $C^{16}H^{18}$.

Le brome se comporte de la même façon que le chlore, mais la réaction est encore moins vive.

Toutes ces substances chlorées et bromées s'échauffent avec une solution alcoolique de potasse sans noircir, mais il en résulte encore des matières denses et visqueuses.

La chaleur les détruit avant de les volatiliser.

L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque pas; l'acide fumant réagit très-lentement sur lui en donnant à la température ordinaire quelques vapeurs d'acide hypoazotique; si on chauffe, la réaction, tout en devenant plus saillante, s'arrête bientôt et n'est jamais très-vive; les deux liquides ne se mêlent pas, même après l'ébullition de l'acide nitrique monohydraté qui se sépare toujours à la partie inférieure du matras. L'huile surnageante, dissoute dans l'alcool et soumise à l'action réductrice de l'acide sulfhydrique en présence de l'ammoniaque, ne s'attaque nullement, et si on l'analyse après ces divers traitements, on la retrouve avec sa composition et son point d'ébullition primitifs.

Ce carbure, maintenu longtemps en ébullition avec l'acide fumant dans un appareil disposé de façon à condenser les vapeurs et à ramener le liquide produit par cette condensation en contact avec l'acide, finit par disparaître; mais il y a simplement oxydation, dégagement d'eau et d'acide carbonique, production d'acide oxalique que j'ai obtenu cristallisé par l'évaporation de l'acide restant dans l'appareil.

Le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumants produit les mêmes résultats.

L'action faible du chlore, du brome, de l'acide azotique sur cet hydrocarbure ne permet pas de le confondre avec le caprylène $C^{16}H^{16}$, qui bout à une température voisine, et dont l'analyse élémentaire fournit des nombres rapprochés de ceux que donne le carbure $C^{16}H^{18}$.

M. Bouis nous a fait connaître du reste un moyen aussi

simple qu'élégant de distinguer des traces de caprylène au milieu des autres composés de cet ordre : il consiste à faire bouillir le carbure avec du sodium en présence du chlore, ou à chauffer du sodium avec un des produits chlorés que donne le caprylène : il se produit immédiatement un composé violet caractéristique. Or j'ai vainement tenté d'obtenir cette coloration avec le carbure obtenu par l'action de la baryte sur l'acide sébacique.

Ce nouvel hydrocarbure est l'isomère du tétryle, $C^8H^9, C^8H^9 = C^{16}H^{18}$, que M. Kolbe a obtenu par l'électrolyse du valérate de potasse ; mais ce dernier appartient à la série dont le méthyle, C^2H^3, C^2H^3, et l'éthyle, C^4H^5, C^4H^5, sont les premiers termes, tandis que celui dont il est question ici doit plutôt être considéré comme un de ces hydrures dont l'exemple le plus connu est le gaz des marais, C^2H^4.

2. *Acide subérique*, $C^{16}H^{12}O^8, H^2$.

On mêle intimement 1 partie de baryte, 5 parties d'acide subérique, et 2 parties de sable, et on chauffe le tout avec une lenteur extrême, comme je l'ai indiqué pour l'acide sébacique.

L'action, qui ne se déclarerait pas à la température ordinaire, devient au contraire très-vive vers 80 degrés, et si on n'avait pas pris la précaution de délayer les deux substances avec du sable, on perdrait en vapeurs une portion notable du produit. Il se condense dans le récipient un liquide limpide légèrement jaunâtre.

Si on le soumet à la distillation, la majeure partie bout de 75 à 80 degrés, et, après une ou deux rectifications sur du sodium, on obtient une matière dont le point d'ébullition est sensiblement constant.

C'est un liquide léger, mobile et réfringent, doué d'une odeur faiblement aromatique qui n'est pas désagréable. Il

bout sans décomposition à 78 degrés, et il distille inaltéré sur le sodium et l'acide phosphorique. Il brûle facilement avec une flamme blanche bordée de bleu. Sa densité, déterminée à la température de 26 degrés, a été trouvée égale à 0,671.

L'eau ne le dissout pas, mais il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},290$ de matière ont fourni 0,422 d'eau et 0,891 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},269$ de matière ont fourni 0,395 d'eau et 0,821 d'acide carbonique.

Ces nombres correspondent à :

	I.	II.
Carbone.......	83,77	83,23
Hydrogène......	16,19	16,32
	99,96	99,55

et la formule

$$C^{12}H^{14}$$

donne :

Carbone..........	83,72
Hydrogène......	16,28
	100,00

La densité de vapeur théorique du composé $C^{12}H^{14}$ est 2,97, l'équivalent étant représenté par 4 volumes de vapeur. La détermination pratique de cette densité m'a donné le nombre 3,17, comme le montrent les résultats suivants :

Température du bain.......	174°
Température de l'air........	27°
Pression barométrique.......	757^{mm}
Volume du ballon..........	307^{cc}
Excès de poids du ballon....	$0^{gr},407$

La formation de ce composé s'explique comme celle du carbure précédent :

$$C^{16}H^{12}O^{8}, H^{2} + 4BaO = C^{12}H^{14} + 4CO^{2}.$$

Quand on y fait passer un courant de chlore sec, il s'échauffe, dégage de l'acide chlorhydrique, et devient visqueux. Le brome se comporte d'une façon identique; il en résulte dans l'un et l'autre cas des produits de substitution que je n'ai pu séparer les uns des autres. L'acide nitrique concentré réagit sur lui à la température ordinaire en donnant des vapeurs, mais l'action n'est pas très-vive, et les deux liquides ne se mêlent pas, même sous l'action de la chaleur. L'acide sulfurique le colore faiblement en violet.

La formule de ce carbure et son mode d'obtention semblent le rattacher comme le précédent à la série dont le gaz des marais est le point de départ; il n'en fait pas partie, cependant, et il se relie comme le précédent à une famille dont les termes sont isomériques de ceux de la famille du gaz des marais. En effet, l'hydrure d'amyle, $C^{10}H^{12}$, qui est le terme immédiatement inférieur à celui dont nous nous occupons, bout à 35 degrés, d'après les recherches inédites encore de M. Bauer, et le nouveau carbure entre en ébullition à 78 degrés, et non aux environs de 60 degrés, comme cela devrait avoir lieu d'après la loi de M. Kopp. J'ai d'ailleurs constaté, comme je le montrerai plus loin, que la baryte réagit sur l'acide œnanthylique pour donner un produit bouillant vers 58 degrés, qui doit être le terme $C^{12}H^{14}$ de la série du gaz des marais.

La série isomérique à cette dernière posséderait dès lors deux termes :

Le carbure de l'acide subérique, $C^{12}H^{14}$, bouillant à 78 degrés, et le carbure de l'acide sébacique, $C^{16}H^{18}$, bouillant à 126 ou 127°.

La loi des points d'ébullition s'applique à ces composés,

car la différence entre 126 et 78 est égale à 2 × 24 ou 48.

Cet hydrocarbure n'est pas davantage identique à l'éthylbutyle, C^4H^5, $C^8H^9 = C^{12}H^{14}$, découvert par M. Wurtz en faisant réagir le sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure de tétryle, car il bout à 62 degrés.

3. *Acide pimélique*, $C^{14}H^{10}O^8$, H^2.

Je n'ai pas réussi à me procurer une substance d'une composition constante.

4. *Acide adipique*, $C^{12}H^8O^8$, H^2.

J'ai préparé cet acide par le procédé indiqué par Laurent, c'est-à-dire en faisant réagir, dans une cornue spacieuse munie d'un récipient, du suif et de l'acide nitrique ordinaire étendu de la moitié de son volume d'eau. Quand la couche huileuse a disparu et que des cristaux se déposent dans la liqueur, on arrête l'opération et on évapore le liquide au bain-marie; les cristaux obtenus sont lavés à l'acide nitrique, puis à l'eau froide et redissous deux ou trois fois dans l'eau bouillante, où ils cristallisent par le refroidissement de la liqueur. Ils se déposent à l'état de masses hémisphériques radiées solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 130 degrés et se volatilisant sans se détruire sensiblement.

Cette matière desséchée dans l'étuve et réduite en poudre fine est attaquée par la baryte de la même façon que les acides précédents.

La réaction a lieu à une température peu élevée, et un liquide presque incolore se condense dans le récipient; quand on chauffe plus fort pour compléter la décomposition, la masse qui était restée peu colorée noircit, et il se dégage d'abondantes fumées blanches qui prennent feu au contact de la flamme avec laquelle on chauffe la cornue.

Le liquide obtenu commence à bouillir vers 55 degrés;

une certaine portion distille au-dessous de 70 degrés, et la colonne du thermomètre s'élève ensuite jusqu'à 150 degrés au moins.

La partie la plus volatile, rectifiée sur du sodium, bout vers 65 degrés et constitue un liquide léger, incolore, très-mobile, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau ; il donne à l'analyse les nombres suivants :

I. $0^{gr},273$ de matière fournissent 0,393 d'eau et 0,843 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},232$ de substance d'une autre préparation fournissent 0,332 d'eau et 0,710 d'acide carbonique.

Ce qui correspond en centièmes à :

	I.	II.
Hydrogène	15,99	15,89
Carbone	84,20	83,23
	100,19	99,12

Ces nombres sont voisins de ceux que donne la formule

$$C^{12}H^{14},$$

qui correspond à :

C^{12}	83,72
H^{14}	16,28
	100,00

La densité de vapeur théorique pour $C^{12}H^{14} = 4$ volumes, est de 2,97, et on a obtenu 3,27 pour densité expérimentale. Ce nombre un peu élevé, ainsi que l'excès de charbon obtenu dans les analyses, indiquent la présence de quelques impuretés dans l'hydrocarbure précédent ; ce résultat n'a rien de surprenant, car j'ai fait remarquer plus haut que ce composé ne représente qu'une faible portion du liquide provenant de la réaction de la baryte sur l'acide adipique, et qu'il se forme d'autres carbures dont le point d'ébullition

est plus élevé. Ceux-ci sont entraînés à la distillation avec le carbure $C^{12}H^{14}$, et la conséquence qui en découle naturellement est que le poids de la molécule en est accru et que la proportion du charbon en est augmentée; c'est ce que vérifient les nombres donnés plus haut. Il en résulte aussi que le point d'ébullition observé doit être plus élevé que celui du carbure à l'état de pureté, et c'est ce que nous prouverons bientôt par l'expérience.

Ce corps est donc un isomère du carbure $C^{12}H^{14}$, obtenu avec l'acide subérique. Restait à décider si ce composé est identique à l'éthylbutyle ou s'il représente le carbure manquant dans la série des hydrures et qui dérive de l'acide œnanthylique comme le gaz des marais dérive de l'acide acétique.

Afin d'éclaircir ces faits, j'ai préparé de l'acide œnanthylique à l'état de pureté et je l'ai fait réagir sur la baryte.

L'action de cet agent sur l'acide œnanthylique est très-violente et il est nécessaire de mêler la baryte à la moitié au moins de son volume de sable, pour éviter la perte de la majeure partie du liquide volatil qui résulte de ce traitement; les deux matières solides sont introduites dans une cornue en verre, dans laquelle on fait tomber peu à peu l'acide œnanthylique au moyen d'un tube à entonnoir; on en prend 1 partie pour 5 parties de baryte. Quand la première réaction s'est calmée, on chauffe légèrement et à la fin on élève la température au rouge.

On obtient un liquide limpide et presque incolore; soumis à la distillation, il commence à bouillir vers 55 degrés et la majeure partie passe au-dessous de 70 degrés. Cette portion soumise à plusieurs rectifications successives donne un liquide dont on ne peut pas préciser exactement le point d'ébullition, car il distille souvent en produisant des soubresauts et sans entrer en une ébullition bien prononcée; la colonne du thermomètre qui indique en commençant l'opération la température de 56 degrés

s'élève peu à peu jusqu'à 63 degrés; mais ces liquides sont homogènes et se mêlent sans produire de stries; leur analyse donne du reste des résultats identiques dont je publie un petit nombre seulement, car j'ai fait beaucoup d'analyses, soit du produit bouillant à 56 degrés, soit de celui qui distille à 63 degrés, soit enfin du liquide bouillant de 56 à 63 degrés.

I. $0^{gr},220$ de matière bouillant de 56 à 58 degrés ont donné $0^{gr},678$ d'acide carbonique et $0^{gr},322$ d'eau.

II. $0^{gr},250$ de matière d'une deuxième préparation bouillant de 56 à 59 degrés ont donné $0^{gr},765$ d'acide carbonique et $0^{gr},366$ d'eau.

III. $0^{gr},224$ de produit bouillant de 62 à 64 degrés ont donné $0^{gr},685$ d'acide carbonique et $0^{gr},334$ d'eau.

IV. $0^{gr},202$ du produit total ont donné $0^{gr},616$ d'acide carbonique et $0^{gr},300$ d'eau.

V. $0^{gr},198$ de matière bouillant de 61 à 64 degrés ont fourni $0^{gr},608$ d'acide carbonique et $0^{gr},291$ d'eau.

Ce qui conduit en centièmes à :

	I	II	III	IV	V
Carbone	83,54	83,44	83,38	83,15	83,73
Hydrogène...	16,29	16,27	16,56	16,50	16,23
	99,83	99,73	99,94	100,06	99,65

et la théorie indique pour $C^{12}H^{14}$:

Carbone	83,72
Hydrogène.................	16,28
	100,00

La densité théorique est 2,97 pour $C^{12}H^{14} = 4$ volumes : la détermination directe a donné le nombre 2,96 pour le produit bouillant de 56 à 58 degrés, et le nombre 3,06 pour celui qui bout vers 63 degrés.

I. — *Produit bouillant de* 56 *à* 58 *degrés.*

Température du bain	180°
Température de l'air	8°
Pression barométrique	$735^{mm},5$
Volume du ballon	154^{cc}
Excès de poids du ballon	$0^{gr},166$

II. — *Produit bouillant de* 62 *à* 64 *degrés.*

Température du bain	185°
Température de l'air	9°
Pression barométrique	764^{mm}
Volume du ballon	237^{cc}
Excès de poids du ballon	$0^{gr},237$

Il résulte des chiffres précédents que cet hydrocarbure bout vers 58 degrés, et si on examine la différence entre son point d'ébullition et celui de l'hydrure d'amyle, on la trouve égale à 23 degrés pour une différence de C^2H^2 dans la formule.

C'est un liquide incolore, d'une odeur faiblement aromatique, très-léger, très-mobile et très-réfringent; il se volatilise sans se décomposer et il distille inaltéré sur le sodium et l'acide phosphorique. Il brûle avec une flamme blanche bordée de bleu.

Sa densité est de 0,668 à la température de 0 degré. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout avec la plus grande facilité dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlore l'échauffe fortement et le liquide entrerait en ébullition si le gaz pénétrait dans son intérieur; si on modère l'action en ne faisant arriver le gaz qu'à la surface, on obtient bientôt un produit visqueux qui ne se solidifie pas, même après une action du chlore longtemps prolongée sous l'influence des rayons solaires.

Le brome donne des produits analogues qui dérivent

comme les précédents du carbure $C^{12} H^{14}$ par substitution du brome et du chlore à une partie de l'hydrogène.

Mis avec deux fois son volume d'acide nitrique fumant, il s'échauffe un peu; quelques vapeurs d'acide hypoazotique prennent naissance, mais cette action s'arrête bientôt et les deux liquides restent sans se mélanger l'un à l'autre.

L'action est la même que la précédente avec le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique; il ne se forme pas de composés nitrés, et si on prolonge l'action, on obtient finalement les produits ordinaires de l'action de l'acide azotique sur les matières organiques.

Ce carbure est-il isomérique ou identique à l'éthylbutyle? La faible différence qu'on remarque entre leurs points d'ébullition ne suffirait pas pour établir que ce sont deux corps distincts, car elle pourrait tenir à des erreurs d'observation; mais on trouve dans leur mode de production une preuve de leur non-identité et de leur isomérie.

En effet, l'éthylbutyle s'obtient à la façon de l'éthyle, du butyle, etc., et par conséquent il représente comme eux une molécule double, un groupe binaire dont la constitution est rendue évidente par les formules :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} \text{éthyle.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^8 H^9 \\ C^8 H^9 \end{matrix}\right\} \text{butyle.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^8 H^9 \end{matrix}\right\} \text{éthylbutyle.}$$

C'est ce qu'on a nommé les *radicaux*.

Quant à l'hydrocarbure de l'acide œnanthylique, il se forme comme le gaz des marais; or il résulte des expériences de MM. Kolbe et Frankland que les homologues de ce gaz forment sous le nom d'*hydrures* un série distincte mais isomérique de celle des radicaux proprement dits dont

on en connaît les termes,

$C^2 H^4$,
$C^4 H^6$,
$C^8 H^{10}$;

par conséquent le nouvel hydrocarbure doit rentrer dans cette série et en constituer le quatrième terme sous le nom d'*hydrure de caproïle* ou d'*hexyle*.

Quant à cette similitude presque parfaite des points d'ébullition, elle s'explique naturellement, et la loi de M. Kopp sur les points d'ébullition montre qu'il doit en être ainsi d'après la composition de ces corps.

On sait que

Le butyle $\left\{ \begin{matrix} C^8 H^9 \\ C^8 H^9 \end{matrix} \right\}$ bout à 106 degrés.

Or

L'éthylbutyle $\left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^8 H^9 \end{matrix} \right\}$ bout à 62 degrés.

Ce qui fait une différence de 44 ou de 2 fois 22 pour 2 fois $C^2 H^2$.

D'autre part,

L'hydrure d'amyle, $C^8 H^{10}$, bout à 35 degrés.

Et

L'hydrure de caproïle, $C^{12} H^{14}$, bout à 58 degrés.

Ce qui fait une différence de 23 degrés pour $C^2 H^2$.

Par conséquent, il y a dans l'un et dans l'autre cas vérification de la loi des points d'ébullition, et cette considération, jointe à celle du mode de production du carbure de l'acide œnanthylique, nous montre qu'il appartient à la série du gaz des marais, et qu'on doit lui donner le nom d'hydrure de caproïle ou d'hexyle.

Mais comment expliquer la production de ce composé dans la réaction de la baryte sur l'acide adipique? Cela ne

me paraît pas possible et pourrait bien être une raison de plus qui tendrait à montrer que cet acide est plutôt un mélange qu'une espèce distincte; mais une pareille conclusion aurait besoin d'être appuyée sur d'autres faits, et je ne l'émets que d'une façon dubitative.

J'ai fait un certain nombre de tentatives pour arriver à montrer par l'expérience la nature du carbure retiré de l'acide œnanthylique, mais elles sont restées infructueuses et je n'ai pu obtenir avec lui aucun dérivé caproïque ou œnanthylique, comme le prouvent les essais suivants.

Il n'était pas impossible que l'iode donnât un iodure au lieu de fournir, comme le chlore et le brome, des produits de substitution; mais il y a eu simplement dissolution de l'iode dans l'hydrocarbure qui a pris une teinte violette de plus riches.

Des solutions fumantes d'acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique le laissent inaltéré; les deux liquides se séparent même après quelque temps d'ébullition du mélange.

Il distille intact sur du perchlorure de phosphore; mais si on prolonge le contact dans un tube scellé à la lampe au-dessus de 100 degrés, il y a réaction, mais on constate que les produits formés sont de l'acide chlorhydrique, du protochlorure de phosphore et des dérivés du carbure par substitution.

Le perchlorure d'antimoine donne les mêmes résultats.

Les analogies conduisaient à supposer qu'on obtiendrait par l'électrolyse du butyrate de potasse un isomère de ce carbure, et dont la formule raisonnée serait

$$\left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ C^6H^7 \end{matrix}\right\} C^{12}H^{14}.$$

J'ai soumis 50 grammes de butyrate à un courant électrique produit par 4 éléments Bunsen (grand modèle) en ayant soin de tenir le liquide à 0 degré; mais je n'ai obte-

nu que quelques gouttes d'une huile plus légère que l'eau, qu'à son odeur aromatique agréable j'ai reconnu être formée par des éthers butyriques, mais que j'ai obtenue en trop faible proportion pour pouvoir en déterminer la composition par l'analyse.

5. *Acide pyrogallique*, $C^{10}H^6O^8, H^2$.

Ce corps n'est pas attaqué par la baryte à une basse température, comme les acides précédents; mais si on chauffe plus fortement, il se produit des fumées blanches provenant d'une destruction profonde de la matière organique, qui se charbonne beaucoup. Il distille en outre un liquide peu coloré qui, au bout de quelque temps, se solidifie; la masse solide traitée par l'eau s'y dissout en grande partie, mais il reste à la surface de la solution une petite quantité d'une huile brune sans analogie avec les carbures précédents.

La réaction est donc très-complexe et ne donne pas pour produit principal un composé homologue avec les hydrocarbures, $C^{16}H^{18}$ et $C^{12}H^{14}$, dérivés de l'acide sébacique et de l'acide subérique.

6. *Acide succinique*, $C^8H^4O^8, H^2$.

L'action de la baryte sur ce corps est si violente, que la majeure partie de l'acide se volatilise sans réagir.

Si on mêle la baryte à son poids de sable, une fraction notable de l'acide succinique est encore sublimée et par suite soustraite à l'action de la baryte; mais le dégagement du gaz qui se produit en même temps est assez lent pour qu'on puisse le diriger dans du brome et le recueillir ensuite. Le brome en dissout une faible partie composée de l'hydrogène bicarboné et de ses homologues; le reste recueilli sur l'eau a été plusieurs fois analysé, mais les résul-

tats sont toujours peu concordants et ne permettent pas d'en conclure une formule exacte.

On ne peut pas déduire de ce fait que l'acide succinique ne donne pas un hydrocarbure homologue de ceux qu'on obtient avec l'acide subérique et l'acide sébacique placés dans les mêmes circonstances, car nous avons vu plus haut que la production de ces composés définis était toujours accompagnée de celle de divers gaz provenant d'une réaction secondaire; or, dans le cas de l'acide subérique et de l'acide sébacique, le carbure s'obtenait aisément en raison de son état liquide; mais ici l'hydrocarbure doit être gazeux, et son mélange avec d'autres gaz empêche de l'isoler et même de constater sa présence s'il se produit dans la réaction.

Il suit de ce qui précède que l'action de la baryte sur les acides sébacique et subérique est exactement semblable et qu'il en résulte deux carbures homologues, $C^{16}H^{18}$ et $C^{12}H^{14}$, appartenant à la classe des hydrures, comme le gaz des marais, mais faisant partie d'une famille isomérique et non identique à celle du gaz des marais; il en est probablement de même avec l'acide succinique, car il présente de grands traits de ressemblance avec les acides subérique et sébacique; l'acide pyrogallique ne donne rien de semblable; enfin l'acide pimélique et l'acide adipique paraissent être des mélanges plutôt que des espèces distinctes.

SUR LE POUVOIR ÉLECTROMOTEUR DE L'ORGANE DE LA TORPILLE;

Par M. Charles MATTEUCCI.

Les expériences que je décrirai dans ce Mémoire m'ont conduit à démontrer que l'organe électrique de la torpille est constamment chargé, et que les décharges que ce poisson

donne, soit par un acte de sa volonté, soit par l'excitation de son système nerveux, sont l'effet d'un appareil qui développe constamment de l'électricité et qui fonctionne en quelque sorte indépendamment de la vie du poisson.

Jusqu'ici on s'était borné à appliquer les extrémités d'un galvanomètre quelconque sur les deux faces de l'organe électrique, et on n'avait tenu compte que de la déviation brusque de l'aiguille indiquant l'acte de la décharge et qui est accompagné par les contractions de la grenouille galvanoscopique posée sur un point quelconque du poisson. Tous les observateurs qui ont fait cette expérience ont dû, suivant la sensibilité de leur galvanomètre, noter que l'aiguille était plus ou moins déviée avant la décharge; mais on avait attribué cette déviation soit à l'hétérogénéité des lames du galvanomètre, soit à l'action inégale exercée sur ces lames par des liquides différents qui peuvent exister sur les deux faces du poisson.

En montrant dernièrement dans mon Cours les phénomènes électriques de la torpille, et en faisant voir avec un galvanomètre à 24000 tours, qu'un tout petit morceau de l'organe donne la décharge toutes les fois que son nerf est irrité, j'ai remarqué la constance du pouvoir électromoteur de ce morceau. Cette observation est le point de départ de ce Mémoire et d'un grand nombre de nouvelles expériences qui m'ont conduit à des résultats qui me paraissent dignes de l'attention de l'Académie.

Dans toutes ces expériences, j'ai employé le galvanomètre à 24000 tours, qui est le même qu'on emploie dans les recherches sur l'électricité musculaire. Les extrémités du galvanomètre ont été le plus souvent deux lames de zinc amalgamé, qui plongent dans une solution neutre et saturée de sulfate de zinc; cette solution est contenue dans deux petits verres à pied, portant des coussinets de flanelle ou de papier imbibés de la même solution. J'ai aussi employé des lames de platine, et au lieu de la solution de sul-

fate de zinc, je faisais usage soit d'une solution de sel marin, soit d'un liquide obtenu par pression de la matière de l'organe électrique qui avait été d'avance coupé et broyé. On sait qu'avec le sulfate de zinc on a des effets beaucoup plus forts, et qui ne sont pas troublés par les polarités secondaires; avec les autres liquides j'ai voulu éviter l'action que la solution de sulfate de zinc pouvait exercer sur les matières animales.

Voici l'expérience principale. Je prends une torpille vivante, et je coupe un morceau sur un de ses organes; ce morceau est rendu encore plus petit en enlevant la peau et en coupant en haut et en bas une couche parallèle aux surfaces externes du poisson, ou, ce qui revient au même, aux bases des prismes de l'organe. Ce morceau, qui peut être composé de deux ou trois prismes réunis, est réduit à peu près à la forme d'un cube, et, dans cet état, posé sur une lame de gutta-percha. On conçoit facilement qu'on peut toucher avec les extrémités des coussinets du galvanomètre deux faces quelconques de ce cube.

Le résultat que j'ai trouvé en faisant ces expériences, est l'existence d'un courant électrique constant, qui est capable de dévier l'aiguille de mon galvanomètre de 90 degrés, et de la maintenir ainsi déviée pendant plusieurs heures, si les deux faces touchées sont parallèles aux bases des prismes; il n'y a, au contraire, aucun courant en touchant deux quelconques des faces que j'appellerai *latérales*, tandis que le courant existe encore en touchant une de ces faces et une des bases du morceau : dans ce dernier cas, le courant est dirigé comme si la face latérale correspondait à la base qui, en réalité, n'entre pas dans le circuit. Le courant constant ainsi obtenu a, dans tous les cas, la même direction que le courant beaucoup plus fort et instantané qu'on obtiendrait au moment de la décharge, et dont on découvre l'existence en ayant la grenouille posée sur l'organe.

Je me bornerai, dans cet extrait, à décrire aussi briève-

ment que possible les expériences principales que j'ai exécutées dans ce long travail, et je donnerai, sous un certain nombre de propositions, les conclusions principales auxquelles je suis parvenu.

PREMIÈRE PROPOSITION. — *Le pouvoir électromoteur de l'organe de la torpille, tel qu'il a été défini, existe indépendamment de l'action immédiate du système nerveux.*

Pour prouver cette proposition, il suffirait de dire qu'on trouve ce pouvoir électromoteur sur un morceau d'organe tiré d'une torpille morte depuis quarante-huit heures : on a le même résultat sur un morceau d'organe qui a été coupé sur une torpille et qu'on a laissé pendant ce temps exposé à l'air. J'ai déjà dit qu'en laissant le morceau d'organe en place au contact des coussinets du galvanomètre, l'aiguille reste déviée pendant vingt et trente heures. On a le même résultat sur l'organe d'une torpille laissé pendant vingt-quatre heures au milieu d'un mélange frigorifique de glace et de sel marin ; le morceau d'organe sur lequel j'ai opéré, et qui donnait encore une grande déviation au galvanomètre, était endurci et gelé. En employant la méthode d'opposition de deux sources électromotrices, qui m'a été très-utile dans ce travail, j'ajouterai que je n'ai pas trouvé de différence sensible et constante entre le pouvoir électromoteur de deux morceaux du même organe, dont l'un était resté exposé à l'air et à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures, et l'autre laissé pendant le même temps dans le mélange frigorifique. De même ce pouvoir électromoteur reste inaltéré dans un morceau d'organe laissé pendant quelques secondes dans l'eau à + 40 ou + 50° C. J'ai constamment trouvé que ce pouvoir devient beaucoup plus fort si le morceau d'organe a été chauffé dans un courant d'air chaud. En faisant ces expériences comparatives, il y a surtout deux précautions indispensables à suivre et sur lesquelles nous reviendrons par la suite : il faut que les prismes des deux morceaux d'organe qu'on compare aient la

même hauteur et qu'ils aient été coupés dans le même temps.

J'ajouterai enfin, et comme faisant suite à cette supposition, que les torpilles tuées avec le curare n'ont présenté dans le pouvoir électromoteur de leur organe aucune différence des torpilles mortes sans ce poison.

Je décrirai encore une nouvelle expérience qui me paraît la plus frappante et celle qui conduit encore plus incontestablement que les expériences déjà rapportées à prouver que le pouvoir électromoteur de l'organe existe indépendamment de l'action immédiate des nerfs. Deux torpilles déjà très-affaiblies ont été placées dans une boîte de fer-blanc qui a été entourée de glace pilée, et ensuite déposée au milieu d'un grand bloc de glace. Après deux jours, le pouvoir électromoteur de l'organe était presque aussi fort qu'au commencement de l'expérience. Après quatre jours, j'ai encore retiré les deux torpilles de la glace, et j'ai obtenu encore une déviation constante de 50 à 60 degrés. Ce n'est qu'après huit jours, passés toujours au milieu de la glace, que la déviation a été réduite à 5 ou 6 degrés, mais toujours dans le sens du courant qu'on obtient au commencement et qui est aussi celui de la décharge instantanée. Je ne doute pas que cette expérience aurait encore mieux réussi si elle eût été tentée dans l'hiver plutôt que dans l'été. Je n'ai pas besoin d'ajouter que bien avant la fin de huit jours il n'y avait plus de trace d'excitabilité des nerfs, ni d'irritabilité musculaire dans ces torpilles.

Deuxième proposition. — *Le pouvoir électromoteur de l'organe de la torpille augmente notablement et persiste pendant un certain temps dans cette augmentation, lorsqu'on a excité plusieurs fois de suite les nerfs de l'organe, de manière à obtenir un certain nombre de décharges successives.*

Cette proposition, qui est fondamentale pour la théorie de la fonction électrique de la torpille, se démontre par une

expérience nette et qui ne laisse aucune incertitude. Je prépare sur un des organes d'une torpille deux morceaux de mêmes dimensions, chacun desquels porte un gros filament nerveux. Ces deux morceaux sont disposés en opposition et placés sur une lame de gutta-percha en étendant sur la même lame les deux nerfs qui, par la disposition de l'expérience et par la structure de l'organe, sont étendus normalement aux prismes. En fermant le circuit du galvanomètre, on a ordinairement des signes d'un petit courant différentiel qui ne tardent pas à disparaître, et dont le sens est indifférent : il arrive même souvent qu'on prépare cette expérience n'ayant aucune déviation dans le galvanomètre. Je pose sur chacun des organes le filet nerveux d'une grenouille galvanoscopique. Sans rien changer dans les deux morceaux de l'organe placés en contact avec les coussinets du galvanomètre, j'ouvre le circuit qui est fermé dans un point quelconque par un bain de mercure. Alors j'irrite le nerf d'un des morceaux; à cet effet, la manière qui réussit le plus facilement, c'est de prendre avec une pince le bout du nerf et de blesser successivement les différents points de ce nerf avec des ciseaux très-fins. L'expérience peut aussi être exécutée en faisant passer un courant interrompu dans ce nerf. On verra alors la grenouille qui est en contact avec ce morceau, prise par des convulsions violentes. On cesse d'irriter le nerf, et on ferme immédiatement après le circuit du galvanomètre. Il y a alors une déviation très-forte dans le sens de l'organe qui a été excité, et cette déviation persiste longtemps. On peut alternativement augmenter le pouvoir électromoteur de l'un ou de l'autre morceau, suivant qu'on irrite l'un ou l'autre des nerfs.

Cette expérience explique la précaution dont j'ai parlé précédemment, car nous savons maintenant qu'un morceau d'organe, toutes les autres circonstances étant égales, gagne pour un certain temps dans son pouvoir électromoteur,

après avoir été mis en activité par l'irritation de ses nerfs, ce qui arrive nécessairement en le coupant : le morceau coupé plus récemment acquiert donc pour un certain temps un pouvoir électromoteur plus fort que celui du morceau qui a été préparé depuis plus longtemps.

Troisième proposition. — *Le pouvoir électromoteur de l'organe de la torpille est indépendant de la nature du milieu gazeux dans lequel on l'a laissé pendant vingt à trente heures.*

Dans ce cas encore j'ai comparé par la méthode de l'opposition deux morceaux du même organe qui étaient restés dans des gaz différents, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'acide carbonique et l'air plus ou moins raréfié. En répétant plusieurs fois ces expériences, je me suis assuré qu'il n'y avait pas de différence constante et de quelque valeur entre les pouvoirs électromoteurs de ces morceaux.

Quatrième proposition. — *Le milieu liquide dans lequel l'organe est plongé exerce une influence notable et déterminée sur le pouvoir électromoteur de l'organe, influence qui dépend de la nature chimique du liquide : les solutions salines neutres ne produisent aucun effet, tandis que les solutions acides et les alcalines, rendues assez faibles pour ne pas altérer sensiblement la substance de l'organe, ne tardent pas à faire disparaître son pouvoir électromoteur.*

Pour faire ces expériences, je laisse des morceaux du même organe dix à vingt heures dans des solutions de sel marin ou de sulfate de magnésie, ou d'autres sels neutres, et après ce temps je lave ce morceau avec une grande quantité d'eau. Essayés au galvanomètre et comparés avec d'autres morceaux semblables laissés dans l'air, on ne trouve pas de différence entre leurs pouvoirs électromoteurs : j'ai même trouvé constamment qu'un morceau d'organe laissé dans l'eau pure a son pouvoir électromoteur diminué après un certain temps d'une quantité plus grande qu'un

morceau semblable laissé dans les solutions salines. Au contraire, il suffit de quelques heures d'immersion de l'organe dans l'eau de mer à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'une solution de potasse, d'ammoniaque, ou des acides chlorhydrique, sulfurique ou nitrique, pour affaiblir notablement ou pour faire disparaître entièrement le pouvoir électromoteur de l'organe.

Cinquième proposition. — *La substance de l'organe, prise sur une torpille vivante, n'exerce qu'une action très-faible sur l'air atmosphérique, et cette action ne varie pas, soit qu'on laisse l'organe en repos, soit qu'on l'excite de manière à obtenir un grand nombre de décharges.*

Si les expériences sur lesquelles cette proposition est fondée ne durent que quinze à vingt minutes, c'est-à-dire tout le temps qu'on peut supposer que l'organe est capable, ses nerfs étant irrités, de réagir par des décharges, on trouvera que le volume d'air limité dans lequel l'organe a été placé n'a pas varié sensiblement, et que la même chose a lieu pour la composition de l'air. J'ai fait beaucoup d'expériences comparatives en tenant dans des cloches sous le mercure des poids égaux d'organe de torpille et des muscles de grenouilles; si les expériences sont prolongées pendant plusieurs heures, il y a dans les deux cas dégagement d'acide carbonique et absorption d'oxygène, mais avec les muscles ces phénomènes chimiques sont trois ou quatre fois plus grands qu'avec l'organe de la torpille, et pour celui-ci, au contraire de ce qui a lieu avec les muscles, l'état d'activité ne fait aucune différence sensible.

Sixième proposition. — *La température de l'organe de la torpille, déterminée par les procédés les plus délicats de la physique, ne varie pas sensiblement lorsqu'on oblige l'organe à donner un grand nombre de décharges successives.*

On sait que ces procédés consistent principalement dans l'usage des pinces thermo-électriques : il faut, dans ce cas,

beaucoup de précautions pour éviter l'introduction de l'électricité dans l'acte de la décharge dans les fils du galvanomètre.

Septième proposition. — *Le pouvoir électromoteur de l'organe de la torpille augmente avec la hauteur du morceau de l'organe, c'est-à-dire avec la longueur des prismes, tandis que ce pouvoir est indépendant de la grosseur du morceau, ou du nombre des prismes réunis.*

On démontre facilement cette proposition avec la méthode déjà décrite, c'est-à-dire en opposant deux morceaux d'organe pris sur la même torpille, l'un sur la portion la plus épaisse, et l'autre près du bord où les prismes sont beaucoup moins hauts. On obtient le même résultat en agissant d'abord sur deux morceaux des mêmes dimensions, et en réduisant alternativement la hauteur tantôt de l'un, tantôt de l'autre morceau. Pour bien réussir dans ces expériences, il faut agir sur un organe pris vingt à trente heures après la mort du poisson, car alors il n'y a plus à craindre les effets de l'excitation de l'organe, dont j'ai parlé dans la deuxième proposition.

Huitième proposition. — *Toutes les autres circonstances étant égales, le pouvoir électromoteur d'un morceau d'organe pris sur une torpille bien vivace est plus grand que celui du gastrocnémien de la grenouille.*

Je fais cette expérience en opposant un morceau d'organe à un gastrocnémien. En laissant cette combinaison pendant plusieurs heures, sous une cloche dont les parois sont mouillées d'eau, on trouve que la prévalence de l'organe sur le muscle persiste pendant toute la durée de l'expérience. Deux gastrocnémiens réunis l'emportent sur un morceau d'organe.

Neuvième proposition. — *La substance de l'organe de la torpille, prise sur ce poisson à l'état de la plus grande vivacité, est neutre : cette propriété ne varie pas après avoir obligé l'organe par l'irritation du quatrième lobe*

à donner un grand nombre de décharges. Cette substance coupée ou broyée, abandonnée à l'air, montre après quelque temps une réaction légèrement alcaline, et si la substance est placée dans un tube de verre à la température de + 15 *à* 20° C., *on trouve après quelques heures qu'elle a dégagé de l'ammoniaque. L'infusion aqueuse de la même substance, évaporée lentement, laisse un résidu qui a une réaction acide très-marquée.*

Toutes les propositions précédentes, qui très-vraisemblablement doivent se vérifier sur les autres poissons électriques, prouvent qu'il y a une différence notable entre la manière intime d'agir du muscle et celle de l'organe de la torpille. Nous voyons d'une part une grande activité chimique, accompagnée du dégagement de la chaleur et d'une certaine quantité de travail mécanique; de l'autre, cette activité est très-faible, et la fonction de l'organe électrique paraît se réduire à un état statique qui ne dépend pas immédiatement du système nerveux. Ce système paraît déterminer les conditions matérielles de l'appareil électromoteur en agissant sur celui-ci comme sur un organe de sécrétion; en même temps, ce système agit directement pour déterminer la décharge.

Nous nous garderions bien de mettre en avant une hypothèse pour expliquer la nature de l'appareil électromoteur de la torpille; nous voulons seulement, pour rendre ces idées plus claires, ajouter que toutes les propositions précédentes peuvent se concevoir en imaginant que l'organe élémentaire de cet appareil est formé de deux couches de deux matières différentes, l'une acide et l'autre alcaline par exemple, développées par l'action nerveuse dans des places déterminées de cet organe.

Je ne doute pas que la voie nouvelle ouverte par ces expériences peut nous conduire jusqu'à connaître la nature de l'organe électrique, et je ferai tout mon possible pour atteindre ce but.

SUR UNE COMBINAISON BIEN DÉFINIE

Et parfaitement cristallisée de bichlorure de soufre et de perchlorure d'iode;

Par M. JAILLARD.

On prend un tube de verre de 1 centimètre de diamètre et de 50 à 60 centimètres de longueur, on l'étire à la lampe d'émailleur de distance en distance, de manière à simuler un tube à boules. Après l'avoir desséché convenablement, on y introduit un mélange de 1 partie d'iode et de 2 parties de soufre, et on l'adapte à un appareil prêt à dégager un courant de chlore sec.

On fait arriver le gaz chlore en contact du soufre et de l'iode, et l'on voit bientôt la masse pulvérulente se résoudre en un liquide rouge, qui se répand uniformément dans les différents compartiments du tube.

Peu à peu la liqueur prend une coloration brune et laisse déposer sur les parois de l'instrument de nombreux prismes aciculaires, d'autant plus volumineux, qu'on a opéré sur une plus grande quantité de matière.

Dès qu'il ne se dépose plus de cristaux, on abaisse l'extrémité libre du tube, de manière à faciliter l'écoulement de l'excès du composé sulfurique, et on en enlève les dernières portions qui salissent le nouveau produit, en continuant le dégagement du chlore, jusqu'à ce que celui-ci ne présente plus l'odeur désagréable du bichlorure de soufre et que, reçu dans une éprouvette, il ne trouble pas l'eau avec laquelle on l'agite.

On divise ensuite le tube en autant de portions qu'il présente de compartiments, et on s'empresse de fermer à la lampe les extrémités de chacune de ces divisions.

Cette nouvelle combinaison se présente sous l'aspect de beaux cristaux prismatiques, transparents, d'une couleur jaune, légèrement rougeâtre, extrêmement déliquescents et se décomposant avec violence lorsqu'on les met en contact de l'eau.

Avec le sulfure de carbone, le composé est détruit, le bichlorure de soufre est mis en liberté, le perchlorure d'iode est décomposé, l'iode reste en dissolution dans le sulfide carbonique, tandis que le chlore se combine à ce sulfide, pour donner naissance à un chlorosulfure de carbone, analogue à la combinaison découverte par Kolbe et Wœhler et représentée par $C^4 S^4 Cl^4$.

Soumis en vase clos à une température de 35 degrés centigrades, ce produit change d'aspect, il prend une coloration rouge-brunâtre; à 45 degrés centigrades il se liquéfie, et par le refroidissement il reprend son aspect primitif et cristallin.

Si l'opération se fait à l'air libre, il s'échappe du chlore en abondance, du chlorure de soufre et du protochlorure d'iode.

Analyse.

On prend avec soin le poids de chacun des tubes préparés, ainsi qu'il a été dit plus haut, puis on les brise séparément dans des éprouvettes à gaz, remplies d'une dissolution de potasse pure et renversées sur des capsules en porcelaine.

Les liqueurs que l'on obtient ainsi servent à la détermination quantitative de l'iode et du soufre.

Quant au chlore, on le dose par différence.

Pour le dosage de l'iode on précipite ce métalloïde par le nitrate de palladium, en présence d'un excès d'acide nitrique de 60 à 70 degrés, en y ajoutant une suffisante quantité d'acide sulfureux.

Pour le dosage du soufre il suffit d'évaporer les liqueurs, d'en calciner le résidu avec un excès de nitrate de potasse,

de manière à transformer soit le soufre, soit ses combinaisons plus ou moins oxygénées en sulfate de potasse.

La formule rationnelle de ce produit peut s'énoncer de la manière suivante :

$$S\,Cl + I\,Cl^3,$$

représentant 1 équivalent de bichlorure de soufre et 1 équivalent de perchlorure d'iode combinés ensemble.

EXTRAIT D'UNE LETTRE DE M. BINEAU

Au sujet d'observations présentées par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, p. 299 du t. LVIII des *Annales de Chimie et de Physique.*

Je regrette vivement qu'avant de rédiger les observations insérées à la suite de leur beau travail sur les densités de vapeur, MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost n'aient pas demandé, au secrétariat de l'Institut, communication du Mémoire complet, qui a été déposé de ma part à l'Académie des Sciences, et que l'Académie de Lyon a imprimé dans ses *Mémoires de la Classe des sciences*, t. X, p. 69.

Alors, en effet, ils auraient compris combien il était loin de ma pensée que leurs expériences sur le soufre perdissent de leur utilité par suite des miennes, que je proclame fort incomplètes dès mes premières lignes. Ils auraient lu les explications que, malgré mon regret de parler de ma personne, je me suis cru obligé de donner sur l'énorme retard de la publication des détails de mes expérimentations. Après cela, ils n'auraient sans doute pas dit de moi : « Il a préféré attendre plus de trois mois pour exposer ses procédés » ; car ils se seraient bien doutés que mon état de santé qui, à l'époque où parut la première annonce de leur tra-

vail, me força à un voyage aux eaux, me mettait hors d'état de me tenir au courant des progrès de la science.

De plus, ils auraient vu que non-seulement je déclarais mes expressions numériques de densités susceptibles d'une erreur de plusieurs dixièmes, mais qu'en outre je regardais certaines de mes appréciations de température comme pouvant être inexactes de plus de 100 degrés (et je conviens avec eux que ceci peut s'appeler moins qu'une approximation grossière). Dès lors ils n'auraient pas supposé que je pouvais trouver dans mes chiffres une solution complète de la densité de la vapeur de soufre.

Si tel eût été mon sentiment, je n'aurais pas fait, pour me procurer des tubes de porcelaine, les tentatives réitérées que je mentionne (vol. cité de l'Académie de Lyon, p. 76), et qu'a fait échouer ma position d'habitant de la province; je n'aurais pas non plus laissé pendant plus de dix années sommeiller mes notes de laboratoire, dans la vaine espérance d'une époque meilleure pour reprendre mes recherches; pour les exhumer, je n'aurais pas attendu ce qui m'a paru une nécessité.

Qu'aucune insinuation ne vienne donc m'attribuer la pensée que mes expériences donnaient une démonstration rigoureuse de l'impossibilité d'un affaiblissement dans la densité de la vapeur de soufre gazéifié, allant jusqu'à la rendre égale à celle de l'oxygène (hypothèse dont il serait d'ailleurs plus qu'inopportun de discuter actuellement le degré de probabilité).

Tout ce que je me crois en droit de dire, c'est que je suis arrivé à reconnaître que l'échauffement fait énormément décroître la densité de cette vapeur au point de la réduire, vers 800 à 1000 degrés, à un nombre correspondant *environ* au poids atomique. C'est ce qui fut énoncé en 1848, comme le rappellent MM. Deville et Troost.

Qu'on me permette encore une remarque d'un autre genre. Ces savants ont dû commettre une erreur en attri-

buant à M. Mitscherlich une détermination de densité pour la vapeur du sel ammoniac. Nul résultat semblable ne se montre dans le grand travail de l'illustre chimiste allemand, et M. Léop. Gmelin, qui sans doute n'aurait pas ignoré le fait, ne signale point d'autre détermination que la sienne relativement à la densité du sel ammoniac gazéifié.

NOTE SUR LA PRÉPARATION DES MIROIRS D'ACIER TREMPÉ DESTINÉS AUX EXPÉRIENCES D'OPTIQUE;

Par M. F.-P. LE ROUX.

Les miroirs d'acier seraient peut-être d'un usage plus fréquent dans la construction de plusieurs instruments d'optique, sans les difficultés résultant du choix de la matière et du poli à lui donner. La question du poli paraît être suffisamment résolue par les praticiens, mais il n'en est pas de même de la préparation de la matière. Ayant eu besoin de quelques-uns de ces miroirs et ayant voulu les préparer moi-même, j'ai pu reconnaître les causes ordinaires de leurs imperfections, et trouver le moyen d'y remédier.

Le défaut d'un grand nombre de miroirs d'acier est de présenter au moment du polissage des parties grises qui prennent un moins beau poli que les voisines et s'oxydent beaucoup plus rapidement. Ce sont des parties relativement tendres. Le plus souvent, quand on cherche à les faire disparaître, on en voit bientôt d'autres se découvrir, et le miroir doit être mis au rebut. Ces effets résultent évidemment de l'inégalité d'épaisseur de la couche superficielle et du défaut d'homogénéité de la matière, de telle sorte que des parties de dureté différente se trouvent mises au jour par le travail.

Pour éviter autant que possible ces inconvénients, il est

donc de règle de rechercher les aciers les plus homogènes et aussi de ne pas trop amincir la pellicule supérieure qui offre le maximum de dureté.

Mais il est très-difficile de rencontrer des aciers vraiment homogènes, même parmi les aciers fondus de première qualité. Une parfaite homogénéité n'est le privilége que de quelques rares échantillons, et encore arrive-t-il le plus souvent qu'une même barre n'en jouit pas dans toute sa longueur. J'ai essayé un grand nombre d'aciers, tous des plus renommés, sans rencontrer une matière vraiment irréprochable.

Quant à la couche superficielle, ici se présente une autre difficulté : au moment de la trempe l'action du bain réfrigérant est loin d'être uniforme sur toute la surface de la pièce; il y a toujours quelques parties qui ont dans cette opération acquis une dureté moins grande que les voisines; une oxydation partielle ou toute autre cause qui modifie le contact avec le liquide produisent cet effet. On se trouve donc dans l'alternative de subir les inégalités de la trempe ou d'aller chercher au-dessous de la pellicule une couche plus homogène, mais beaucoup moins dure.

Les précautions suivantes permettent de faire à coup sûr un bon miroir d'acier. On prend une matière aussi homogène que possible, on prépare la surface réfléchissante aussi près que possible de la forme qu'elle doit présenter. Cela fait, on cémente la pièce dans du charbon de rognure de cuir ou de corne pendant trois à quatre heures, à un feu modéré. On a soin d'ailleurs que la surface qui doit servir soit posée bien symétriquement par rapport aux parois de la boîte où se fait la cémentation. Lorsqu'on juge que celle-ci a été suffisante, on retire la pièce toute rouge et on la trempe dans une eau additionnée d'un peu de sel ammoniac. Mais le plus sûr, pour obtenir une trempe parfaitement régulière, est de réchauffer la pièce, au sortir du cément, dans un bain composé de parties égales à peu près de bicarbonate de po-

tasse et de cyanoferrure de potassium, maintenus en fusion dans un creuset au rouge cerise. On en retire la pièce pour la jeter vivement dans l'eau. L'action du bain salin résulte de ses propriétés désoxydantes, et aussi de ce qu'il forme à la surface de la pièce qu'on en retire une sorte de vernis que l'eau mouille bien plus facilement que le métal rougi.

Enfin on trouvera peut-être utile le moyen suivant de reconnaître, sans recourir à un polissage dispendieux, si une pièce d'acier destinée à faire un miroir présente des parties tendres. Il suffit pour cela de frotter la surface avec un peu d'huile sur une pierre factice d'émeri, d'un grain fin, en ayant soin au dernier coup de donner à tous les traits la même direction. Il est facile alors, en regardant la surface sous diverses inclinaisons, de reconnaître les imperfections qui pourraient altérer la beauté d'un poli parfait subséquent.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur quelques dérivés des carbures d'hydrogène, $C^n H^n$; par M. F. Guthrie (1).

Action du sous-chlorure de soufre sur l'amylène. — Lorsqu'on ajoute de l'amylène goutte à goutte à du sous-chlorure de soufre, il y a combinaison immédiate avec production de chaleur et sans dégagement de gaz. Pendant cette opération, il est nécessaire de refroidir le chlorure de soufre. Le mélange est ensuite exposé pendant quelques heures à la chaleur du bain-marie de manière à chasser l'excès d'amylène. On obtient ainsi un liquide un peu plus foncé que le sous-chlorure qui s'est combiné à un poids sensiblement égal d'amylène. Le produit obtenu ne se trouble en aucune façon au contact de l'eau, preuve qu'il ne renferme pas un excès de sous-chlorure de soufre. On l'a dissous dans l'éther; on a fait digérer la solution éthérée avec du charbon animal, et on a chassé l'éther au bain-marie.

La substance ainsi purifiée a donné à l'analyse des nombres répondant à la formule

$$C^{10}H^{10}S^2Cl.$$

Elle a reçu le nom de *disulfochloride d'amylène*. C'est un liquide limpide, d'une couleur jaune clair, d'une consistance sirupeuse, soluble en toutes proportions dans l'éther. Il se dissout aussi dans l'alcool concentré, surtout à

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 266 (nouvelle série, t. XXXVII); mars 1860.

chaud, mais il est entièrement insoluble dans l'eau. Il possède une saveur d'abord fade, puis mordante et amère. Son odeur est faible, mais devient très-désagréable lorsqu'il est exposé à l'air. Sa densité est de 1,149 à 12 degrés.

Il n'est point volatil sans décomposition. Lorsqu'on le chauffe, il laisse un résidu noir, et dégage de l'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré.

L'éthylène n'est point absorbé par le sous-chlorure de soufre entre 0 et 100 degrés, et à la pression ordinaire (1).

Action du chloride de soufre (chlorure rouge) sur l'amylène. — Le chlorure de soufre rouge réagit sur l'amylène avec une extrême énergie et s'y combine dans la proportion de 2 atomes de S Cl pour 1 atome d'amylène $C^{10}H^{10}$, et presque sans dégagement de gaz. Pour modérer la réaction il est nécessaire de refroidir le chlorure à zéro et d'y faire arriver l'amylène goutte à goutte par un tube muni d'un entonnoir à robinet. Le produit de la réaction purifié par l'éther et le charbon animal, comme on vient de l'indiquer, constitue le *dichlorosulfide d'amylène*, $C^{10}H^{10}S^2Cl^2$.

C'est un liquide d'une densité de 1,138 à 14 degrés, ressemblant au disulfochloride, mais d'une couleur encore plus foncée et d'une odeur plus pénétrante. Il se dissout dans l'éther et dans l'alcool chaud. Il n'est point volatil sans décomposition; la potasse alcoolique le dédouble en donnant entre autres produits du chlorure de *fusyle* $C^{10}H^9Cl$.

Action du chloride de soufre sur l'éthylène. — On dirige un courant d'éthylène bulle à bulle dans un tube laveur à boules refroidi et renfermant du chlorure de soufre rouge. L'absorption du gaz a lieu avec dégagement de chaleur; mais elle n'est point complète et il est néces-

---

(1) L'auteur annonce à la fin de son Mémoire qu'il est néanmoins parvenu à combiner le gaz éthylène au sous-chlorure de soufre, de manière à former le composé $C^4H^4S^2Cl$.

saire de faire passer le gaz pendant douze heures pour saturer 60 à 100 grammes de chlorure de soufre. Lorsque la réaction est terminée, la couleur rouge de ce produit a passé au jaune. Pour achever la combinaison, on porte le tube à 100 degrés et on fait passer encore le chlorure d'éthylène pendant une ou deux heures. Le liquide qu'on obtient ainsi est débarrassé de l'excès de chlorure de soufre par des lavages à l'eau et purifié ensuite par dissolution dans l'éther. Il constitue le *dichlorosulfide d'éthylène*, $C^4H^4S^2Cl^2$. Son odeur est piquante et analogue à celle de l'essence de moutarde, sa saveur astringente; sa vapeur irrite fortement les muqueuses et détruit l'épiderme. Le liquide lui-même possède des propriétés vésicantes. Il n'est point volatil sans décomposition. Sa densité est de 1,408 à 13 degrés.

On peut envisager les combinaisons précédemment décrites comme offrant une constitution analogue à celle du chlorure d'éthylène ou d'amylène, si l'on admet que le groupe SCl est capable de jouer le rôle d'un radical monoatomique (1). Les formules suivantes représentent cette

---

(1) SCl^2 correspondant à SO^2 étant diatomique, il en résulte en effet que $SCl^2 - Cl$, c'est-à-dire SCl, doit être monoatomique. Nous ferons remarquer néanmoins que l'on peut envisager la constitution de ces composés d'une autre manière, en supposant qu'ils renferment le groupe diatomique sulfure d'éthylène $(C^4H^4S^2)''$ et sulfure d'amylène $(C^{10}H^{10}S^2)''$ correspondant aux oxydes. Ces groupes, en se combinant à 2 atomes de chlore, forment les deux chlorures suivants :

Dichlorure de sulféthylène.... $(C^4H^4S^2)''Cl^2$,
Dichlorure de sulfamylène.... $(C^{10}H^{10}S^2)''Cl^2$.

Quant au chlorure, $C^{10}H^{10}S^2Cl$, nous doublons son équivalent, et nous représentons sa constitution par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{10}S^2 \\ C^{10}H^{10}S^2 \end{matrix}\right\}'' Cl^2.$$

On sait que 2 atomes d'oxyde d'éthylène peuvent se réunir pour se combiner à 1 atome d'eau. Il n'est donc pas extraordinaire que 2 atomes de sulfure d'amylène se réunissent pour se combiner à 2 atomes de chlore. Si cette

manière de voir :

Disulfochloride d'amylène.... $C^{10}H^{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$.

Dichlorosulfide d'amylène... $C^{10}H^{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$.

Dichlorosulfide d'éthylène... $C^{4}H^{4}\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$.

La manière dont le chlorure de soufre rouge se comporte avec l'éthylène et l'amylène semble indiquer que ce chlorure est en réalité un composé bien défini et ne constitue point une solution de chlore dans le sous-chlorure. Car s'il renfermait du chlore en solution, celui-ci formerait sans doute du chlorure d'éthylène avec l'éthylène.

Action de l'ammoniaque sur le disulfochloride d'amylène. — Lorsqu'on dissout le dichlorosulfide d'amylène dans l'alcool et qu'on dirige un courant de gaz ammoniac non desséché à travers la solution alcoolique chauffée au bain-marie, il se forme du sel ammoniac et il reste en dissolution un corps nouveau, l'*hydrate d'oxyde de disulfamylène*, $C^{10}H^{11}S^2O^2 = C^{10}H^{10}S^2O.HO$. Pour obtenir ce dernier on concentre la solution alcoolique et on y ajoute de l'eau. Il se précipite un liquide dense, épais, de couleur orangée, insoluble dans l'eau, soluble dans le sulfure de carbone, l'éther et l'alcool absolu, d'une densité de 1,049 à 8 degrés, non volatil sans décomposition. Ce produit prend naissance

---

manière de voir est exacte, on doit représenter la constitution de l'oxyde de disulfamylène et celle de l'hydrate d'oxyde de disulfamylène par les formules

Oxyde de sulfamylène.... $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}S^2\\C^{10}H^{10}S^2\end{matrix}\right\}'' O^2$,

Hydrate de sulfamylène... $\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^{10}H^{10}S^2\\C^{10}H^{10}S^2\end{matrix}\right]''\\H^2\end{matrix}\right\} O^4$,

(A. W.)

en vertu de la réaction suivante :

$$C^{10}H^{10}S^2Cl + AzH^4O, HO = AzH^4Cl + C^{10}H^{10}S^2O, HO.$$

Il se forme aussi par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le disulfochloride d'amylène :

$$C^{10}H^{10}S^2Cl + KO, HO = C^{10}H^{10}S^2O, HO + KCl.$$

Mais lorsqu'on traite ce dernier composé en solution alcoolique par un oxyde anhydre, tel que l'oxyde de plomb, il se forme encore, après une ébullition prolongée, du chlorure de plomb, et il reste en dissolution de l'oxyde de disulfamylène, $C^{10}H^{10}S^2O$. Ce dernier composé, qu'on obtient par l'évaporation de sa solution alcoolique, se forme en vertu de la réaction suivante :

$$C^{10}H^{10}S^2Cl + PbO = C^{10}H^{10}S^2O + PbCl.$$

Il constitue un liquide presque incolore, épais, transparent, doué d'une saveur désagréable et d'une odeur nauséabonde, non volatil sans décomposition insoluble, dans l'eau, et d'une densité de 1,054 à 13 degrés.

L'oxyde de disulfamylène prend aussi naissance par la décomposition du disulfochloride d'amylène au moyen de l'éthylate de soude qui agit dans cette circonstance comme un oxyde anhydre.

Lorsque la décomposition du disulfochloride d'amylène par l'hydrate de potasse se fait en présence d'un excès de potasse et à une température élevée, l'hydrate d'oxyde de disulfamylène d'abord formé disparaît à son tour, et il passe à la distillation un liquide qu'on recueille dans un récipient bien refroidi. Ce liquide se résout par la distillation fractionnée en amylène bouillant à 39 degrés, et en d'autres produits parmi lesquels on a isolé un composé sulfuré bouillant à 112 degrés et présentant la composition du disulfure

de fusyle $C^{10}H^9S^2$. Ce corps constitue un liquide incolore, miscible avec l'éther, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, d'une densité de 0,880 à 13 degrés.

Sur le poids atomique du graphite; par M. B.-C. Brodie (1).

Les recherches qui suivent, et dont l'auteur a déjà donné antérieurement un court aperçu, ont été entreprises dans le but de décider la question de savoir si le carbone possède dans le graphite un poids atomique particulier, avec lequel il puisse entrer dans des combinaisons distinctes de celles que forment les autres espèces de charbon.

Deux variétés de graphite ont servi pour ces recherches : on peut les désigner sous le nom de *graphite lamelleux* et de *graphite amorphe*.

Le graphite lamelleux se rencontre en grande abondance à Ceylan, d'où l'on en importe chaque année des quantités considérables en Angleterre. On trouve le graphite amorphe à Borrowdale dans le Cumberland; en outre, l'Allemagne en expédie de grandes quantités en Angleterre. C'est principalement la première variété qui a servi à ces expériences.

On a eu soin de purifier ce graphite en le faisant bouillir avec des acides et en le fondant avec de l'hydrate de potasse au creuset d'argent. Après ces traitements il ne laisse à l'incinération qu'un résidu presque impondérable, et donne à l'analyse 99,96 pour 100 de carbone. Sa densité a été trouvée de 2,25 à 2,26.

Le graphite peut être transformé en un produit d'oxydation. Pour obtenir ce produit on opère de la manière suivante :

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 6 (nouvelle série, t. XXXIX); avril 1860.

Une certaine quantité de graphite est mélangée intimement avec trois fois son poids de chlorate de potasse, et le mélange est introduit dans une cornue. On y ajoute une dose d'acide nitrique suffisante pour liquéfier le tout, et l'on place ensuite la cornue dans un bain d'eau, qu'on maintient pendant trois à quatre jours à la température de 60 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs jaunes. On verse alors la matière dans une grande quantité d'eau, et on la lave par décantation jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée de l'acide et des sels. On la sèche ensuite au bain-marie, et on la soumet de nouveau au même traitement avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique, en employant les mêmes proportions de ces matières. On réitère ces opérations jusqu'à ce que le produit ne change plus d'aspect, ce qui exige ordinairement quatre traitements successifs. La substance est ensuite desséchée dans le vide, puis à 100 degrés.

Il est à remarquer que l'opération est singulièrement accélérée par l'action directe du soleil.

On a ainsi transformé le graphite en un corps jaune clair formé par de petites lamelles. Ces cristaux sont parfaitement transparents, trop petits et trop minces pour pouvoir être mesurés exactement. Ils paraissent appartenir au système du prisme rhomboïdal droit ou au système du prisme rhomboïdal oblique.

Examinés au microscope polarisant, ils montrent les plus belles couleurs.

Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent avec une sorte d'explosion et en devenant incandescents, et il reste un résidu noir ayant l'aspect du charbon très-divisé. On n'a pas pu trouver un liquide capable de les dissoudre, et il a été impossible, en conséquence, de les soumettre à une purification quelconque. Ils ne renferment que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. On n'y a découvert ni chlore, ni azote.

Voici leur composition moyenne déduite d'un très-grand nombre d'analyses :

	A (1).	B (1).		Calcul.
Carbone......	60,74	61,04	C^{11}..	61,11
Hydrogène....	1,85	1,85	H^4...	1,85
Oxygène.. ...	37,41	37,11	O^5...	37,04
	100,00	100,00		100,00

La composition de la substance analysée est donc exprimée par la formule

$$C^{11} H^4 O^5 \text{ (2)}.$$

Cette substance possède les caractères d'un acide qu'on peut nommer *acide graphitique*.

L'acide graphitique, entièrement insoluble dans l'eau chargée de sels ou d'acides, se dissout en très-petite quantité dans l'eau pure. Déposé sur du papier de tournesol, il montre une faible réaction acide. Il se combine aux alcalis. Agité avec de l'ammoniaque étendue, il se transforme en une gélée transparente sans se dissoudre; par l'addition d'un acide, il se sépare sans altération de cette combinaison sous forme d'une masse gélatineuse, qui, desséchée dans le vide, se convertit en une substance jaune, spongieuse et égale en poids au produit primitivement employé.

Sous l'influence des agents réducteurs, les cristaux d'acide graphitique sont décomposés rapidement. Humectés avec une solution de sulfure d'ammonium ou de potassium, ils font entendre une crépitation particulière, et il se forme une substance douée de l'aspect et de l'éclat du graphite. Les cristaux éprouvent une transformation analogue lorsqu'on les fait bouillir avec une solution acide de chlorure cuivreux ou de chlorure stanneux.

---

(1) Les nombres de la première colonne A expriment les résultats bruts des analyses; ceux de la seconde colonne B indiquent les résultats corrigés, déduction faite de la petite quantité de cendres.

(2) $C = 12.$ $H = 1.$ $O = 16.$

L'acide graphitique paraît pouvoir se combiner à la baryte en deux proportions. Agité avec de l'hydrate de baryte, il donne une combinaison représentée par la formule

$$C^{11}H^{3}BaO^{5}.$$

L'acide carbonique enlève à cette combinaison la moitié de la baryte qu'elle renferme, et il reste un sel barytique renfermant $C^{22}H^{7}BaO^{10}$. Ces composés sont d'ailleurs fort hygroscopiques et détonent, lorsqu'on les chauffe, avec plus de violence encore que la combinaison primitive.

Le résidu qui reste après la décomposition de l'acide graphitique par la chaleur, bien qu'il possède l'apparence du charbon, renferme encore une quantité notable d'oxygène. Pour obtenir ce produit de décomposition d'une manière sûre et commode, il convient de chauffer l'acide graphitique dans un liquide à point d'ébullition très-élevé, tel que le mélange de carbures d'hydrogène qui constitue les derniers produits de la distillation du naphte de Rangoon. Ce mélange de carbures a été rectifié sur du sodium. Il bout vers 270 degrés. Lorsqu'on y chauffe l'acide graphitique, il passe de l'eau entre 100 et 200 degrés, et il se dégage de l'acide carbonique. Mais l'eau et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits de cette réaction. Le carbure d'hydrogène se colore en rouge, et lorsqu'on le distille après l'avoir filtré, il laisse un résidu charbonneux. Lorsque l'acide graphitique a été ainsi chauffé pendant un temps suffisant dans ce carbure d'hydrogène (dans une expérience l'action de la chaleur a été prolongée pendant quatorze heures), il se convertit en une nouvelle substance plus riche en carbone et qui forme, en moyenne, 65,48 pour 100 du poids de la substance primitive. Recueillie sur un filtre, lavée à l'alcool et à l'éther, et séchée, à 100 degrés, cette nouvelle matière donne à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^{22}H^{2}O^{4}.$$

L'équation suivante rend compte de la formation de ce corps :

$$7\,C^{11}H^4O^5 = 3\,C^{22}H^2O^4 + 6\,H^2O + 6\,CO^2 + 5\,CO \text{ (1)}.$$

Lorsque cette dernière substance est chauffée à son tour dans une nacelle de platine à 250 degrés, elle perd encore de l'eau et quelques traces de gaz, et se convertit en un nouveau corps dont la composition répond à la formule

$$C^{66}H^4O^{11}.$$

Dans leurs recherches sur le silicium MM. Buff et Wöhler (2) ont découvert une série remarquable de combinaisons qui dérivent du silicium graphitoïde. Lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique sur cette modification du silicium chauffée au rouge obscur, il se forme un liquide volatil renfermant du silicium, du chlore et de l'hydrogène, et dont la composition a été représentée par la formule

$$Si^2H^2Cl^3.$$

Dans les mêmes circonstances on obtient avec le gaz iodhydrique le composé $Si^2H^2I^3$. Au contact de l'eau, ces corps se décomposent en donnant naissance à une substance renfermant du silicium, de l'hydrogène et de l'oxygène, et dont la composition est exprimée par la formule

$$Si^4H^4O^5.$$

Les propriétés de cette substance sont analogues à celles de l'acide graphitique, séparé par un acide de sa combinaison avec les bases.

La substance siliceuse est blanche, volumineuse, plus légère que l'eau dans laquelle elle se dissout à peine. Chauffée

---

(1) Cette équation n'est pas exacte. Des 28 atomes d'hydrogène que renferme le premier terme, on ne retrouve que 18 atomes dans le second.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIV, p. 94.

au-dessus de 300 degrés, elle se décompose avec incandescence et dégagement d'hydrogène.

Il semble permis de conclure de ces faits que la combinaison graphitique constitue dans la série du carbone le terme correspondant à la combinaison siliceuse qui vient d'être mentionnée. Si l'on cherche à exprimer cette analogie par la formule de la première combinaison, on arrive à un résultat digne d'intérêt.

La quantité totale de graphite qui est combinée à 4 atomes d'hydrogène et à 5 atomes d'oxygène, dans le composé $C^{11}H^4O^5$, s'élève (H étant = 1) à 132 parties. En supposant que cette quantité corresponde à 4 atomes de graphite (comme 84 parties de silicium correspondent à 4 atomes de silicium dans la combinaison $Si^4H^4O^5$), nous trouvons le nombre 33 pour l'équivalent du graphite. Si l'on exprime cet équivalent par le symbole Gr, qui représenterait ce qu'on peut nommer le *graphone*, les formules

$$C^{11}H^4O^5, \quad C^{22}H^2O^4 \quad \text{et} \quad C^{66}H^4O^{11},$$

deviennent

$$Gr^4H^4O^5, \quad Gr^8H^2O^4 \quad \text{et} \quad Gr^{24}H^4O^{11}.$$

On sait, d'après la loi de Dulong et Petit, que les chaleurs spécifiques des éléments sont en raison inverse de leurs poids atomiques, de telle sorte que le produit de la chaleur spécifique et du poids atomique forme une quantité constante. Le carbone fait exception à cette loi. Ainsi la chaleur spécifique du graphite naturel a été trouvée = 0,20187. Que l'on prenne pour le poids atomique du carbone 6 ou 12 et qu'on multiplie par ces nombres celui qui exprime la chaleur spécifique du graphite, on trouvera dans le premier cas 1,2, dans le second 2,4. Avec la plupart des autres éléments ce produit est 6,6. Mais si l'on prend pour le poids atomique du graphite le nombre 33, le produit du poids atomique et de la chaleur spécifique devient en effet 6,6, conformément à la loi de Dulong et Petit, comme on le

remarque avec le phosphore, l'antimoine, l'arsenic, le bismuth et l'iode.

Si l'on adopte pour le poids atomique du silicium le nombre 21 (qui n'est pourtant pas établi avec une entière certitude, la densité de vapeur du chlorure de silicium conduisant plutôt au nombre 28), on trouve une relation curieuse entre les poids atomiques du bore, du silicium, du graphone et du zirconium, relation exprimée par les nombres suivants:

Bore.............	11
Silicium.........	21
Graphone.........	33
Zirconium........	66

Sur la nature de l'acide allophanique; par M. Ad. Baeyer (1).

On sait qu'en faisant réagir les vapeurs d'acide cyanique sur l'alcool, MM. Liebig et Wœhler ont obtenu une combinaison qu'ils ont d'abord envisagée comme de l'éther cyanique, mais qu'ils ont reconnue depuis être l'éther d'un acide particulier, qui a reçu le nom d'acide *allophanique*.

Gerhardt a comparé l'acide allophanique avec l'acide carbamique, et l'a dérivé du carbonate d'urée, comme l'acide carbamique dérive du bicarbonate d'ammoniaque. Le fait du dédoublement des allophanates par l'action de la chaleur en carbonates et en urée donne un appui expérimental à cette manière de voir.

Mais l'acide allophanique possède un autre mode de dédoublement. Son éther se décompose, lorsqu'on le chauffe, en acide cyanurique et en alcool, et, lorsqu'on le traite par les alcalis, en cyanurate et en alcool. Ce mode de dédouble-

---

(1) Mémoire présenté à l'Académie royale des Sciences de Bruxelles en août 1859. [*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 156 (nouvelle série, t. XXXVIII); mai 1860].

ment peut conduire à une nouvelle théorie concernant la nature de l'acide allophanique, théorie qui embrasse non-seulement les faits actuellement connus, mais encore ceux qui seront exposés ci-après.

Jusqu'ici on n'a étudié que l'action de l'acide cyanique sur les alcools monoatomiques : j'ai fait réagir cet acide sur le glycol et sur la glycérine.

La glycérine absorbe facilement les vapeurs d'acide allophanique et se convertit en une masse blanche visqueuse. Cette masse se dissout dans l'alcool en laissant une petite quantité de cyamélide, et la solution alcoolique saturée à chaud fournit, par le refroidissement, de petits mamelons transparents. Convenablement purifiés, ces cristaux offrent une composition exprimée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^{10}Az^2.$$

La nouvelle matière est formée par l'addition directe de 2 molécules d'acide cyanique à 1 molécule de glycérine:

$$2\,(C^2AzHO^2) + C^6H^8O^6 = C^{10}H^{10}O^{10}Az^2.$$

L'allophanate de glycérine ne possède ni odeur, ni saveur. Il se dissout lentement, mais abondamment dans l'eau, et assez facilement dans l'alcool bouillant, dont il se sépare en mamelons par le refroidissement. Il fond à 160°. A une température plus élevée, il se décompose en répandant l'odeur de la corne brûlée. Les acides sulfurique et nitrique concentré le détruisent en dégageant de l'acide carbonique. La baryte le décompose déjà à froid en formant du carbonate de baryte, de la glycérine et de l'urée. La potasse alcoolique le décompose également : il paraît se former dans cette réaction de l'éthylcarbonate de potasse.

Le glycol absorbe les vapeurs d'acide cyanique avec plus d'énergie que la glycérine. On obtient une masse solide blanche, soluble dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer,

par le refroidissement, des lames incolores et brillantes d'allophanate de glycol.

Ce composé renferme $C^8H^8O^8Az^2$, et se forme en vertu de la réaction suivante :

$$2(C^2AzHO^2) + C^4H^6O^4 = C^8H^8O^8Az^2.$$

Il se dissout plus facilement dans l'alcool et dans l'eau que l'allophanate de glycérine. A 160 degrés, il fond, sans décomposition, en un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. A une température plus élevée, il dégage du carbonate d'ammoniaque et un liquide épais, tandis qu'il reste une petite quantité d'acide cyanurique. Les acides concentrés le décomposent. Avec l'hydrate de baryte et la potasse alcoolique, il se comporte comme la combinaison glycérique.

La formation des combinaisons qui viennent d'être décrites répond à celle de l'éther allophanique lui-même.

Deux molécules d'acide cyanique s'unissent à 1 molécule d'un alcool, peu importe que celui-ci soit monoatomique, diatomique ou triatomique.

D'après cela, l'acide allophanique peut être comparé à l'acide cyanurique. De même que ce dernier se forme par la réunion de 3 molécules d'acide cyanique, l'acide allophanique se forme par la réunion de 2 molécules d'acide cyanique et de 1 molécule d'un alcool, celui-ci prenant dans l'acide allophanique la place qu'occupe la troisième molécule d'acide cyanique dans l'acide cyanurique. Quant à l'acide cyanurique, on peut l'envisager soit comme résultant d'une addition moléculaire (d'acide cyanique), soit comme 3 molécules d'ammoniaque qui sont réunies par autant de molécules de carbonyle, soit enfin comme un acide triatomique renfermant le radical triatomique Cy^3 du chlorure de cyanogène solide.

Les formules suivantes expriment, d'après ces trois points de vue, la constitution de l'acide cyanurique :

Acide cyanurique.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}Cy'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C\Theta\\H\end{matrix}\right\}Az$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C\Theta\\C\Theta\end{matrix}\right\}Az$$

Allophanate d'éthyle. Allophanate de glycol.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}A$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C\Theta\\H\\C\Theta\end{matrix}\right\}Az$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^4\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$$

D'après ces formules, on voit que les combinaisons allophaniques peuvent être comparées à l'acide cyanurique, si l'on envisage cet acide soit comme de l'acide cyanique trois fois condensé, soit comme une triamine.

L'acide cyanique agit sur l'acide eugénique comme il agit sur les alcools. 2 molécules d'acide cyanique se condensent avec 1 molécule d'acide eugénique pour former une masse épaisse qui, dissoute dans l'alcool bouillant, se sépare par le refroidissement en longues aiguilles brillantes. Cette substance est l'allophanate d'acide eugénique $C^{24}H^{14}Az^2O^8$, formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2(C^2HAzO^2)}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{C^{20}H^{12}O^4}_{\text{Acide eugénique.}} = \underbrace{C^{34}H^{14}Az^2O^8}_{\text{Allophanate d'acide eugénique.}}.$$

L'acide eugénallophanique, insoluble dans l'eau, se dis-

sout difficilement dans l'alcool froid, abondamment dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il possède une grande tendance à cristalliser. Les cristaux sont soyeux, inaltérables à l'air, sans odeur et sans saveur. Les acides concentrés les décomposent ; l'hydrate de baryte les dédouble en eugénate et allophanate de baryte.

Lorsqu'on le chauffe, l'acide eugénallophanique se décompose en acide eugénique et en acide cyanurique.

La manière dont l'acide eugénique se comporte dans la réaction qui vient d'être décrite, semble indiquer que cet acide possède le caractère d'un alcool, dans cette circonstance au moins. On sait, en effet, que les aldéhydes ne se combinent pas à l'acide cyanique, mais qu'ils forment des acides trigéniques en même temps que de l'acide carbonique est éliminé. En opérant sur l'aldéhyde ordinaire, MM. Liebig et Wœhler ont obtenu l'acide trigénique, et en employant l'aldéhyde valérique, j'ai préparé moi-même un acide trigénique correspondant :

$$3\,(C^{10}H^{10}O^{2}) + 3\,(C^{2}AzHO^{2}) = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{13}Az^{3}O^{4}.$$

On peut envisager ces substances comme de l'acide cyanurique dans lequel un radical carbonyle est remplacé par C^4H^4 ou par $C^{10}H^{10}$:

Acide cyanurique.		Acide trigénique.		Acide valérotrigénique.	
Az	H H	Az	H H	Az	H H
Az	ȻƟ H	Az	ȻƟ H	Az	ȻƟ H
Az	ȻƟ ȻƟ	Az	ȻƟ Ȼ^{2}H^4	Az	ȻƟ Ȼ^{5}H^{10}

Sur un acide particulier, l'acide dianique, faisant partie du groupe des combinaisons tantaliques et niobiques; par M. F. de Kobell (1).

En cherchant à préciser les caractères chimiques des tantalates et des niobates naturels actuellement connus, j'ai acquis la conviction que plusieurs de ces minéraux renferment un acide qui diffère à la fois de l'acide tantalique, tel qu'il est contenu dans la tantalite de Kimito, et de l'acide hyponiobique (2) contenu dans la niobite de Bodenmais.

Voici la méthode à l'aide de laquelle on peut distinguer ce nouvel acide des acides tantalique et hyponiobique.

$1^{gr},5$ des minéraux qui renferment l'un ou l'autre de ces acides sont fondus au creuset d'argent avec 12 grammes d'hydrate de potasse.

La masse est maintenue en fusion pendant sept minutes, puis épuisée par l'eau bouillante, et la solution est étendue de manière à occuper 400 centimètres cubes, puis filtrée après le refroidissement. La liqueur est ensuite sursaturée par un acide, puis neutralisée par l'ammoniaque : il se forme un précipité qu'on laisse se déposer et qu'on agite après décantation avec de l'ammoniaque caustique. Ce traitement a pour but d'extraire du précipité de l'acide tungstique ou de l'acide molybdique qu'il pourrait renfermer, et qui aurait pu occasionner la réaction qui va être décrite.

Le précipité épuisé par l'ammoniaque est recueilli sur un filtre, puis déposé sur un petit entonnoir en étain qu'on façonne avec une feuille d'étain. Cet entonnoir, rempli du précipité, est ensuite placé dans une capsule de porcelaine, la feuille métallique est étalée au fond de la capsule, et le tout est additionné de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique

---

(1) *Annalen der Chimie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 337 (nouvelle série, t. XXXVIII); juin 1860.

(2) *Voyez* sur cet acide le Mémoire de M. H. Rose. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 426, et t. LVIII, p. 104.)

de 1,14 de densité. Après trois minutes d'ébullition en présence de l'étain, on observe les phénomènes suivants :

1. L'acide de la *tantalite de Kimito* et celui de la *niobite de Bodenmais* colorent légèrement la liqueur en bleu (de smalt) ; mais lorsqu'on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, la couleur disparaît, le précipité se dépose et la liqueur filtrée passe incolore.

2. Les acides d'une *tantalite de Tammela* (dont la poudre est d'un gris noirâtre), ceux de l'*euxénite*, de l'*eschynite* et de la *samarskite* se dissolvent en deux ou trois minutes dans l'acide chlorhydrique, en présence de l'étain, en formant une liqueur bleu foncé trouble, mais qui s'éclaircit complétement après l'addition de 10 centimètres cubes ou d'une quantité un peu plus grande d'eau en prenant *une couleur d'un bleu saphir foncé.* Le liquide filtré présente la même teinte.

De la solution bleue, l'hydrogène sulfuré précipite l'étain; après filtration, l'acide peut être obtenu en ajoutant de l'ammoniaque. Soumis à l'ébullition avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il régénère la liqueur bleue.

Lorsqu'on fait bouillir pendant trois minutes avec de l'acide chlorhydrique des quantités égales du nouvel acide, d'acide tantalique et d'acide hyponiobique, ces trois acides donnent des liqueurs laiteuses jaunâtres; lorsqu'on ajoute ensuite de l'eau, le nouvel acide se dissout complétement, tandis que les acides tantalique et hyponiobique restent insolubles.

On peut obtenir le nouvel acide à l'état de pureté à l'aide du précipité obtenu avec la solution potassique primitive. Il suffit de faire bouillir ce précipité avec de l'acide chlorhydrique, pour en extraire une petite quantité de manganèse. L'acide ainsi purifié est blanc et prend par la calcination une légère coloration jaune, qu'il perd de nouveau après le refroidissement.

L'acide nouveau, par la propriété qu'il possède de se dissoudre en formant une liqueur bleue par l'action de

l'acide chlorhydrique et de l'étain, se sépare nettement de l'acide tantalique et de l'acide hyponiobique, et il est plus facile de le distinguer de ces deux acides que de distinguer ceux-ci entre eux.

Je propose de nommer *acide dianique* le nouvel acide, *dianium* le radical métallique qu'il renferme, et *dianite* le minéral qui contient l'acide dianique.

Sur un alcaloïde contenu dans le coca ; par M. F. Wœhler (1).

On sait que l'habitude de mâcher les feuilles de coca (différentes espèces du genre *Erythroxylon*, mêlées à une petite quantité de chaux ou de cendres) est très-répandue parmi les Indiens du Pérou et dans les pays de l'Amérique méridionale. On attribue à cette préparation des effets physiologiques extraordinaires. Son abus donne lieu à des accidents analogues à ceux que déterminent les poisons narcotiques.

Ayant eu à sa disposition une grande quantité de feuilles de coca (2), M. Niemann a réussi à retirer de cette plante un nouvel alcaloïde auquel il a donné le nom de *cocaïne*. Ce chimiste emploie le procédé suivant pour préparer la nouvelle base :

Les feuilles de coca coupées sont mises en digestion pendant plusieurs jours avec de l'alcool à 85 pour 100, additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique. Au bout de ce temps la solution, brune-verdâtre, est séparée par expression, filtrée et traitée par un lait de chaux.

Diverses substances se précipitent, notamment une por-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 213 (nouvelle série, t. XXXVIII) ; mai 1860.

(2) Rapportées de Lima par M. le D[r] Scherzer, attaché à l'expédition de la frégate autrichienne *Novara*.

tion de la chlorophylle et une cire qu'on peut obtenir parfaitement incolore. La liqueur alcaline ainsi préparée est neutralisée par l'acide sulfurique après filtration ; l'alcool est chassé par distillation et finalement par évaporation au bain-marie. Le résidu repris par l'eau cède à celle-ci du sulfate de cocaïne, tandis qu'il reste une masse d'un noir verdâtre et demi-liquide renfermant le reste de la chlorophylle.

De la solution, le carbonate de soude précipite la cocaïne sous forme d'un dépôt brun ; on épuise celui-ci par l'éther, qui abandonne, par l'évaporation, la nouvelle base sous forme amorphe. On purifie ce produit par plusieurs traitements à l'alcool.

La cocaïne cristallise en petits prismes incolores et inodores. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout plus facilement dans l'alcool et très-facilement dans l'éther. Elle possède une réaction fortement alcaline et une saveur légèrement amère. A l'endroit où elle touche la langue, cet organe devient insensible d'une manière passagère.

La cocaïne fond à 98 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée, elle se décompose.

Elle neutralise complétement les acides, mais ses sels cristallisent difficilement. Le chlorhydrate est celui qu'on obtient le plus aisément en cristaux.

La cocaïne offre une grande ressemblance avec l'atropine. Toutefois les deux substances sont essentiellement distinctes par leur composition. Le chlorhydrate double de cocaïne et d'or présente cette particularité curieuse qu'en se décomposant par la chaleur, il donne une grande quantité d'acide benzoïque. La cocaïne ne paraît d'ailleurs pas agir sur la pupille.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les phénomènes électriques de la flamme de l'alcool; par M. Hankel (1).

Depuis que Gilbert de Colchester a fait connaître la remarquable propriété que possèdent les flammes de décharger instantanément les corps électrisés, il est peu de sujets qui aient été plus fréquemment étudiés et qui aient donné lieu à plus d'affirmations contradictoires que les phénomènes électriques des flammes. On trouvera dans le Mémoire original de M. Hankel un résumé des travaux les plus importants, que nous nous abstiendrons de reproduire, nous bornant à faire connaître les expériences nouvelles par lesquelles M. Hankel a essayé de déterminer exactement les phénomènes que présente une flamme particulière, celle de la lampe à alcool.

La lampe dont M. Hankel s'est servi ne différait d'une lampe ordinaire que par la substitution d'un tube de verre à la pièce de métal qui soutient la mèche, et par l'existence d'une tubulure latérale qui permettait d'introduire à volonté dans l'alcool un fil métallique de nature quelconque. Elle était posée sur un support isolant au-dessous d'un bras mobile de laiton, isolé lui-même, au moyen duquel on pouvait placer des lames de divers métaux à telle hauteur que l'on voulait dans la flamme ou au-dessus. Chaque expérience consistait à mesurer la différence de tension du

---

(1) *Mémoires de la Société royale des Sciences de Saxe*, t. VI, p. 1.

métal plongé dans l'alcool et du métal placé au-dessus de la flamme, à l'aide d'un électromètre analogue à l'électromètre de Bohnenberger, mais dans lequel la pile sèche était remplacée par une pile voltaïque d'un petit nombre d'éléments zinc, cuivre et eau distillée. Quelques précautions spéciales étaient nécessaires pour se garantir de l'influence de l'électricité de l'air. On peut reconnaître, en effet, que si par une cause quelconque l'air d'une chambre a été électrisé, si, par exemple, une machine électrique y a fonctionné pendant quelque temps, cette charge électrique met très-longtemps à se dissiper, et l'on sait combien une flamme est sensible à l'action de l'air électrisé. On peut faire disparaître cette cause d'erreur en établissant une communication parfaite entre la terre et l'un ou l'autre des deux métaux qui sont en rapport avec la flamme. L'électricité accidentellement communiquée à la flamme se rend au réservoir commun et en peu d'instants l'air de la chambre se trouvant complétement déchargé, l'influence de la cause perturbatrice est éliminée. Seulement il importe que la communication avec le sol soit parfaite ; on peut considérer comme telle une communication métallique avec le conducteur d'un paratonnerre bien construit ou avec les conduits de l'éclairage au gaz, mais non le simple contact avec le sol du laboratoire. M. Hankel s'est encore servi avec succès de lames ou de gazes métalliques à grande surface environnant la lampe, l'électromètre et même l'observateur, et mises en communication conductrice avec le sol.

Les résultats des expériences sont résumés par M. Hankel dans la série de propositions suivantes :

1°. Si un fil métallique est plongé dans le liquide d'une lampe à alcool, en même temps qu'un deuxième fil, de même nature ou de nature différente, est placé au dedans, au-dessus ou à côté de la flamme, ces deux fils sont le siége de tensions électriques différentes, comme les deux métaux d'un élément voltaïque dont le circuit n'est pas fermé.

2°. Si l'on change la nature du métal qui plonge dans l'alcool, sans toucher aux autres conditions de l'expérience, la différence de tension des deux métaux varie d'une quantité exactement égale à la force électromotrice que développent les deux métaux successivement employés lorsqu'on les plonge simultanément dans l'alcool.

3°. La nature du métal plongé dans l'alcool demeurant invariable, si l'on change la distance de l'autre fil métallique à l'extrémité de la mèche, la grandeur de la différence de tension varie considérablement.

4°. Lorsque le deuxième fil est très-éloigné de la flamme, la différence de tension observée est sensiblement égale à celle qui s'observerait si les deux fils étaient simultanément plongés dans l'alcool. Elle est donc nulle si les deux fils sont de même nature.

5°. Si l'on abaisse successivement le fil supérieur de manière à le rapprocher de la mèche, la différence de tension diminue, devient nulle, change de signe et croît en sens contraire de sa valeur initiale jusqu'à ce que le fil soit en contact avec la mèche.

6°. La grandeur de ces changements paraît dépendre de la grandeur des variations de température que peut éprouver dans ces diverses positions le conducteur métallique supérieur. Si toute variation de température est impossible, si le conducteur supérieur est un creuset métallique plein de glace ou une veine liquide conductrice, les variations de tension disparaissent également.

Ces propositions permettent de se faire une idée claire des phénomènes en apparence si compliqués qui se sont offerts aux observateurs dans l'étude de l'électricité de la flamme de l'alcool. Lorsque le liquide et la flamme sont tous les deux en rapport conducteur avec deux métaux différents, dans des conditions telles, que toute élévation de température de ces métaux soit impossible, il ne se produit rien de plus que si les deux métaux étaient simultanément

plongés dans l'alcool. Si, au contraire, la température de l'un des métaux est plus ou moins élevée par l'action de la flamme, il résulte de cette élévation un changement de force électromotrice qui suffit à l'explication des phénomènes et qui n'a rien d'ailleurs d'où l'on doive être surpris, si l'on songe aux nombreuses inversions qui surviennent dans la série thermo-électrique des métaux à mesure que la température s'élève.

Il résulte évidemment de cette manière de voir que les actions chimiques dont la flamme est le siége ne sont pour rien dans le dégagement d'électricité observé. Elles n'influent que très-indirectement, par l'élévation plus ou moins grande de température qu'elles communiquent aux fils.

Le courant électrique qui s'observe lorsqu'on réunit les deux fils de l'expérience précédente aux deux extrémités d'un galvanomètre, s'explique sans difficulté par la force électromotrice dont les expériences électrométriques indiquent l'existence. M. Hankel s'est assuré directement que la direction de ces courants est toujours en rapport avec le sens de la force électromotrice et qu'elle change de signe précisément dans les mêmes circonstances.

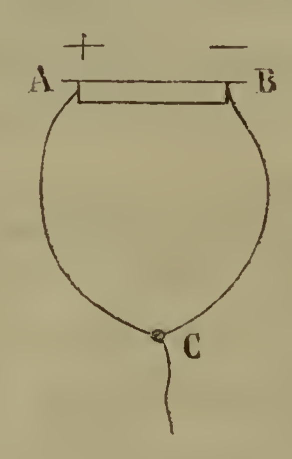
La seconde partie du Mémoire est consacrée à l'étude du phénomène découvert en 1802 par Erman et désigné par cet expérimentateur sous le nom de *conductibilité unipolaire* de la flamme. La flamme de l'alcool, lorsqu'elle communique avec le sol, peut comme tout conducteur décharger à volonté l'un ou l'autre pôle d'une pile voltaïque dont le circuit n'est pas fermé, et tandis que le pôle qui est mis en rapport avec la flamme perd toute son électricité libre, la tension de l'autre se trouve doublée. Mais si les deux pôles d'une pile communiquent à la fois avec une flamme qui est elle-même en communication conductrice avec le réservoir commun, le pôle positif paraît perdre toute sa tension, tandis que la tension du pôle négatif est considérablement augmentée. Il semble donc que dans ces circonstances la

flamme ne laisse passer dans le sol que l'électricité d'un seul des pôles. De là l'expression citée plus haut. La propriété dont il s'agit n'appartient pas uniquement à la flamme de l'alcool, mais à celle de toutes les combinaisons hydrocarburées ; elle se retrouve même dans un corps solide, le savon sec, mais en quelque sorte renversée, le savon sec laissant échapper l'électricité du pôle négatif et arrêtant celle du pôle positif d'une pile dont il ferme le circuit.

Dans le cas du savon sec, ces phénomènes ont été depuis longtemps expliqués par Ohm, et considérés comme une conséquence directe de l'électrolyse qui accumule au pôle positif une certaine quantité d'acide gras libre qu'on peut regarder comme absolument dépourvu de conductibilité. Dans le cas des flammes, il n'a rien été ajouté d'essentiel aux faits observés par Erman. Les expériences nouvelles de M. Hankel font faire à la question un pas important en démontrant que la cause des phénomènes est, dans le cas des flammes comme dans le cas du savon, l'existence d'une résistance très-considérable aux points où la flamme est en contact avec le conducteur négatif. Elles diffèrent des expériences antérieures principalement par la substitution d'un ou deux éléments voltaïques aux piles puissantes dont Erman et les autres physiciens avaient fait usage et par les mesures exactes que cette substitution a permises.

Ces mesures ont démontré que la flamme de l'alcool ne décharge pas plus complétement le pôle positif qu'elle n'isole complétement le pôle négatif. La tension du pôle positif est simplement réduite à une petite fraction de sa valeur primitive, tandis que celle du pôle négatif est considérablement augmentée ; mais la somme des deux tensions ainsi modifiées demeure égale à la somme des tensions primitives. Or ces phénomènes sont précisément ceux qui devraient résulter d'une très-grande résistance au point où M. Hankel la suppose. Soit en effet ABC un circuit conduc-

teur primitivement isolé, contenant en AB un élément voltaïque dont les pôles aient la position indiquée sur la figure. Si l'on représente par $2h$ la force électromotrice, il y aura en A une tension positive $+h$, en B une tension négative $-h$, et sur le circuit ACB les tensions décroîtront



de A en B depuis $+h$ jusqu'à $-h$, de telle façon que le décroissement observé entre deux points donnés du circuit soit proportionnel à la résistance de la portion du circuit qui sépare ces deux points. Si l'on fait communiquer au sol un point C du circuit, la distribution des tensions sera modifiée de manière que la tension au point C soit nulle, mais la différence algébrique des tensions en A et B sera toujours $2h$, et la loi de variation des tensions sur le circuit ACB ne sera pas changée. Il suit de là que si le point C est séparé des pôles A et B par des résistances égales, il n'y aura rien de changé au système des tensions. Mais si la résistance de la partie CB est très-grande par rapport à celle de la partie CA, la différence entre les tensions de A et de C devra être très petite par rapport à la différence entre les tensions de C et de B, et par suite il n'y aura en A qu'une très-faible tension positive, tandis qu'on observera en B une tension négative peu différente de $-2h$.

Cette explication peut être confirmée de diverses manières. Ainsi tout ce qui tend à diminuer la résistance du côté du pôle négatif ou à accroître la résistance du côté du

pôle positif, par exemple un grand accroissement de la surface de contact du conducteur négatif avec la flamme ou une grande diminution de la surface de contact du conducteur positif tend à faire disparaître l'inégalité des effets produits sur les deux pôles. Au contraire, l'introduction de forces électromotrices quelconques soit dans le circuit principal, soit dans le système de conducteurs qui fait communiquer la flamme avec le sol, n'est suivie d'aucun effet. On ne peut donc rapporter les phénomènes, comme on l'a fait quelquefois, à une activité électromotrice propre de la flamme.

M. Hankel s'est réservé de déterminer ultérieurement l'origine et la vraie nature de cette résistance si remarquable. Il s'est borné à indiquer les analogies qu'elle lui semblait présenter avec d'autres faits bien connus des physiciens. De ce nombre est une expérience de M. Edmond Becquerel sur le passage de l'électricité à travers l'air échauffé; un fil fin de platine étant tendu suivant l'axe d'un tube de même métal porté au rouge, un courant électrique traverse plus facilement l'air échauffé compris entre ces deux pièces lorsque le fil est positif et le tube négatif, c'est-à-dire quand la plus grande surface de contact appartient au conducteur négatif. Les observations de M. Gaugain sur le passage des courants induits à travers l'air raréfié indiquent une dissymétrie du même genre dans les résistances (1).

---

(1) Il y a bien longtemps que M. de la Rive a démontré que l'arc voltaïque se produit plus facilement entre une pointe et une large surface plane lorsque la pointe est positive que lorsqu'elle est négative. J'ai moi-même, il y a douze ans, constaté l'influence de cette propriété sur la transmission des courants induits par l'électricité ordinaire. (V.)

Note sur la mesure des angles des axes optiques de l'arragonite relatifs aux diverses raies de Fraunhofer; par M. Kirchhoff (1).

M. Kirchhoff a appliqué à la mesure de l'angle des axes optiques de l'arragonite un procédé nouveau, qui lui a permis de trouver l'angle correspondant aux réfrangibilités définies par les raies de Fraunhofer, et qui est digne à ce titre de l'attention des physiciens.

Les rayons solaires réfléchis par un héliostat dans une direction horizontale, traversent d'abord un premier prisme de Nicol et arrivent sur une fente étroite, placée au foyer principal d'une lentille. Rendus parallèles par l'action de cette lentille, ils traversent successivement un prisme de flint d'environ 45 degrés à arête verticale, une première lunette astronomique d'un grossissement d'environ douze fois, la plaque d'arragonite, une seconde lunette à très-faible grossissement (une fois et demie à deux fois), et un second prisme de Nicol, derrière lequel se trouve l'œil de l'observateur. La deuxième lunette étant mise au point pour les objets infiniment éloignés, et la première étant ajustée de manière que des rayons qui tombent parallèles sur l'objectif sortent parallèles de l'oculaire, l'observateur aperçoit une portion de spectre où les raies de Fraunhofer sont visibles et sur lequel se dessinent les courbes d'interférence; il voit en même temps les réticules des deux lunettes, s'ils ont été convenablement ajustés. C'est en amenant la croisée des fils du premier réticule en coïncidence avec les extrémités des axes optiques que l'on mesure l'angle cherché.

A cet effet la plaque d'arragonite est montée sur le centre d'un théodolite et peut ainsi tourner autour d'un axe vertical, mais elle peut tourner aussi autour de deux axes horizontaux qui permettent de lui donner la position

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CVIII, p. 567; décembre 1859.

convenable aux expériences. On amène d'abord l'axe du théodolite à être exactement perpendiculaire à l'axe optique de la seconde lunette en substituant à la plaque d'arragonite une plaque de verre à faces parallèles, et faisant mouvoir cette plaque ainsi que les vis qui servent à régler l'instrument jusqu'à ce que l'image du réticule de la seconde lunette donnée par l'une ou par l'autre face de la plaque coïncide avec le réticule lui-même; dans cette expérience le réticule est éclairé par les rayons d'une flamme placée latéralement, réfléchis dans le tube de la lunette par une plaque transparente. On ajuste alors la première lunette de manière à voir par la seconde son réticule et la portion du spectre étudiée avec toute la netteté possible, on amène par la rotation du prisme la raie de Fraunhofer pour laquelle on veut prendre des mesures à coïncider avec le fil vertical de la *première* lunette, et on met la plaque d'arragonite à sa place. Si ses faces sont exactement parallèles, elle ne produit aucun effet tant que le prisme de Nicol oculaire n'est pas employé; si elle est légèrement prismatique, elle détruit la coïncidence des deux réticules, mais elle n'altère pas la coïncidence du *premier* réticule et de la raie du spectre, et c'est uniquement à cette coïncidence que l'on a égard dans les observations. Il ne reste alors qu'à placer le deuxième prisme de Nicol, à ajuster la plaque cristalline de manière que par une simple rotation du théodolite on puisse amener l'extrémité de chacun des axes optiques à coïncider successivement avec le centre du premier réticule et à mesurer cette rotation.

On obtient ainsi l'angle apparent des axes optiques. Pour en déduire l'angle vrai, il faut connaître l'angle de la normale à la plaque avec chacune des directions apparentes des axes. On se sert pour cette mesure du réticule de la seconde lunette. On fait tourner l'axe du théodolite d'abord de manière que la plaque tourne vers la seconde

lunette la face primitivement tournée vers la première et *vice versâ,* et que le réticule de la seconde lunette coïncide avec son image réfléchie par cette face, ensuite de manière que, la plaque étant revenue à sa première position, l'extrémité de l'axe optique coïncide avec le centre du premier réticule. On obtient ainsi le supplément de l'angle cherché.

Lorsqu'on passe d'une couleur à l'autre du spectre, il n'y a d'autre changement à faire à l'ajustement des appareils que d'enfoncer ou de retirer plus ou moins les oculaires des lunettes. Il faut aussi modifier l'intensité de la lumière incidente. Entre les raies C et F, on peut se contenter de la lumière des nuées ; mais pour les extrémités du spectre la lumière solaire est indispensable, et même dans le cas de la raie H il faut la concentrer sur la fente au moyen d'une lentille. L'ajustement exact d'un fil sur cette raie n'étant pas possible à cause de sa largeur et de son obscurité, on expérimente sur deux points du spectre voisins et également écartés de part et d'autre de la raie H.

Les observations ont donné les résultats suivants :

Angle vrai des axes optiques.

Raie du spectre.	Observé.	Calculé au moyen des indices donnés par Rüdberg.
B	18° 5′ 22″	17° 38′
C	18° 7′ 3″	17° 40′
D	18° 11′ 10″	17° 50′
E	18° 16′ 50″	18° 9′
F	18° 22′ 12″	18° 9′
G	18° 31′ 39″	18° 17′
H	18° 40′ 53″	18° 26′

Chacun des nombres inscrits dans ce tableau est la moyenne de deux observations très-concordantes effectuées à la température de 25 degrés où les faces de la plaque

étaient tournées dans des directions inverses; pour la raie H seulement l'une des observations a été faite à la température de 25 degrés, l'autre à la température de 17 degrés, et leur différence a atteint 1′2″.

Note sur la conductibilité électrique de l'or; par M. Matthiessen (1).

Le nombre 51,19 donné par M. Matthiessen pour représenter la conductibilité de l'or (2) étant beaucoup plus faible que tous les nombres donnés par d'autres physiciens, M. Matthiessen a repris sa première détermination avec de l'or absolument pur, et a trouvé de la sorte un nombre très-supérieur au précédent. Pour obtenir une pureté absolue du métal employé, il a dissous dans l'eau régale une certaine quantité d'or des affineurs, précipité la dissolution par l'oxychlorure d'antimoine, redissous le précipité dans l'eau régale, après l'avoir lavé à l'acide nitrique et à l'acide chlorhydrique, précipité de nouveau la dissolution par l'acide sulfureux, et fondu dans un moufle sous du salpêtre le précipité lavé comme précédemment par les acides bouillants. Huit déterminations effectuées entre les températures 13°,8 et 23°,3 lui ont donné comme moyenne répondant à la température 19°,4 le nombre 72,98. La conductibilité de l'argent est toujours supposée égale à 100.

Il est digne de remarque que l'alliage de l'argent à l'or en diminue beaucoup la conductibilité. Ainsi la présence de 3 millièmes d'argent la fait tomber à 66, celle de 6 millièmes à 59.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CIX, p. 526; mars 1860.
(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 255.

Note sur les interférences de la chaleur, par M. Knoblauch (1).

Communiqué à l'Académie des Sciences de Berlin, le 18 août 1859.

Les interférences de la chaleur ont été constatées de la manière la plus claire et la plus certaine, il y a plusieurs années, par MM. Fizeau et Foucault, tant au moyen de l'introduction d'un thermomètre d'une extrême délicatesse dans les franges ordinaires d'interférence, qu'au moyen de la décomposition prismatique de la lumière modifiée par interférence, et de l'étude de la distribution de la chaleur dans le spectre ainsi produit (2). Nous croyons cependant qu'on lira avec intérêt la description de quelques expériences dans lesquelles M. Knoblauch s'est attaché à manifester l'interférence des rayons calorifiques dans toutes les circonstances principales où l'on obtient celle des rayons lumineux.

C'est dans le phénomène des réseaux que M. Knoblauch a cherché le moyen de mettre en évidence l'interférence des rayons calorifiques due à l'inégalité des chemins parcourus dans un même milieu par divers rayons. Ce phénomène a l'avantage de donner naissance à des mouvements vibratoires, distribués de manière que des maxima très-nettement limités soient séparés par de longs intervalles où la théorie indique que le mouvement est à peu près nul, et où il est facile d'introduire un appareil thermoscopique. M. Knoblauch s'est servi d'une pile thermo-électrique ordinaire, munie d'un diaphragme rectangulaire, dont on pouvait di-

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; année 1859, p. 565.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 448 et 485, année 1847.

minuer la largeur à volonté. Il a reçu les rayons d'une fente étroite, éclairée par le soleil, sur une plaque de sel gemme, dont la face postérieure portait une série de stries parallèles et équidistantes. Une lentille de sel gemme étant placée derrière cette plaque, il a étudié la distribution de la chaleur dans le plan focal de cette lentille, et cette étude lui a permis de reconnaître avec certitude le premier et le second spectre, ainsi que les deux premiers intervalles obscurs.

Un réseau tracé sur verre et une lentille de verre conviennent également à cette expérience, mais la grande diathermanéité du sel gemme assure à ce corps un avantage marqué.

L'influence de l'inégale vitesse de propagation des rayons calorifiques dans des milieux différents a été constatée de la manière suivante : Les franges d'interférence étant produites par un biprisme, derrière lequel se trouvait une lentille cylindrique, on a pu dans le plan focal de cette lentille discerner assez nettement les principaux maxima et minima. On a ensuite placé derrière le biprisme une lame de verre dont les faces faisaient l'une avec l'autre un angle sensible. Les deux faisceaux interférents ont eu de la sorte à parcourir des chemins inégaux, et il en est résulté un déplacement des franges sensible à l'observation. On peut s'arranger de manière qu'en un point donné l'interposition de la lame de verre fasse succéder un maximum à un minimum. L'expérience devient alors tout à fait démonstrative, l'effet observé étant contraire à celui qui devrait résulter de l'absorption de la chaleur par le verre.

L'expérience des anneaux des lames minces a fourni encore à M. Knoblauch un moyen intéressant de démontrer l'identité des conditions d'interférence de la chaleur et de la lumière. Il a fait usage de l'appareil connu qui sert à produire un système d'anneaux mi-partie à centre blanc et noir entre un prisme de flint et une double lame de crown

et de flint, l'intervalle du prisme et de la double lame étant rempli d'essence de girofle. Le phénomène étant projeté sur un écran à l'aide d'une lentille, si l'on supprime l'écran et qu'on place successivement la pile thermo-électrique dans la tache centrale blanche et dans la tache centrale noire, on reconnaît une inégalité de température très-sensible. On peut faire une expérience analogue avec les anneaux à centre alternativement blanc et noir, lorsqu'on remplace la double lame de l'expérience précédente par une lame de spath d'Islande, et qu'on polarise la lumière incidente successivement dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire.

Enfin, les bandes d'interférence parallèles que l'on peut produire de bien des manières au moyen de la lumière polarisée, présentent des inégalités de température qui suivent la même marche que leurs inégalités d'éclairement.

Deuxième Mémoire sur une nouvelle espèce de courants électriques; par M. Quincke (1).

M. Quincke a continué ses expériences sur les courants électriques que produit le passage d'un courant liquide au travers d'une paroi poreuse, et s'est particulièrement occupé de déterminer l'influence que la nature de la paroi exerce sur la grandeur de la force électromotrice développée.

Dans ses premières expériences, M. Quincke avait employé un certain nombre de substances poreuses sous forme de poudre fine, tassée entre deux diaphragmes de soie, et l'on pouvait se demander si, dans ces circonstances, l'effet observé était dû à la poudre ou à la soie. Cette objection était particulièrement grave dans le cas de l'éponge de pla-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CX, p. 38; mai 1860.

tine, mais des expériences nouvelles ont montré qu'elle n'était pas fondée en réalité. Dans ces expériences, l'éponge de platine a été pressée dans un tube de verre fermé à ses deux extrémités par deux lames de platine percées de trous très-fins et très-nombreux, afin de livrer passage au courant liquide. Sous l'influence d'un courant d'eau distillée, un courant électrique s'est produit dans le même sens que dans les premières expériences, mais il a été impossible de mesurer exactement la force électromotrice développée, le courant dérivé par lequel on a essayé de faire équilibre à cette force étant transmis à peu près exclusivement par le platine, en vertu de sa grande conductibilité, et ne pouvant en conséquence être considéré comme neutralisant le courant transmis par l'eau distillée. Cette circonstance fâcheuse a contraint l'auteur de restreindre ses expériences au cas des diaphragmes mauvais conducteurs.

Même dans ce cas, si les pores du diaphragme ne sont pas excessivement étroits, la puissance conductrice des colonnes liquides qu'ils renferment est assez grande pour que les électricités séparées se recombinent en proportion notable à l'intérieur du diaphragme, et l'expérience donne pour la force électromotrice des valeurs inexactes, d'autant plus petites, que la résistance du circuit total est plus grande, et qui peuvent se réduire au tiers ou au quart de la vraie valeur, si l'on introduit dans le circuit une colonne longue et étroite d'eau distillée. Pour éviter ces inconvénients, M. Quincke a ordinairement employé des corps réduits en poudre très-fine, maintenue entre des pièces d'étoffe de soie à tissu très-serré, et il a directement appliqué les électrodes de platine contre ces pièces de soie. Afin que le passage d'un courant d'eau distillée fût possible, ces électrodes étaient des réseaux construits avec un fil de platine très-fin, nettoyé à la manière ordinaire par l'acide sulfurique concentré, l'eau distillée et la flamme de l'alcool pur.

Il n'a pas toujours été possible de neutraliser exactement

le courant, ainsi que le suppose la méthode donnée par M. Poggendorff pour la mesure des forces électromotrices, mais il n'a pas été difficile d'introduire dans les formules la correction rendue nécessaire par cette circonstance.

Le liquide employé a toujours été l'eau distillée. La pression qui en a déterminé l'écoulement a été le plus souvent à peu près de 1 mètre (de mercure); quelquefois elle a été d'environ 2 mètres. Les déterminations successives de la force électromotrice relative à un même diaphragme ont présenté, en général, des différences notables, et, même en prenant la moyenne d'un grand nombre de mesures, on ne pouvait espérer obtenir des résultats très-exacts. Enfin, toutes les fois qu'on a abandonné l'appareil à lui-même pendant un grand nombre d'heures, et qu'on a ensuite recommencé les expériences, la première détermination de la force électromotrice a semblé indiquer un affaiblissement extraordinaire, mais cet affaiblissement a disparu lorsqu'on a continué à faire passer dans l'appareil un courant d'eau distillée. Il est probable que l'eau, séjournant longtemps dans les pores du diaphragme, finissait par se charger d'une proportion sensible de matières solubles, et qu'il résultait de là une diminution de force électromotrice, conformément aux expériences rapportées dans le premier Mémoire. Le passage du courant d'eau distillée renouvelant peu à peu le liquide contenu dans les pores du diaphragme, la force électromotrice ne tardait pas à reprendre sa valeur primitive. Pour une raison semblable, les premières mesures relatives à chaque diaphragme donnent, en général, des résultats trop faibles.

Le tableau suivant contient les résultats d'expériences relatives à des substances assez variées. Les nombres qui y sont inscrits sont les plus grands qui aient été observés ou du moins ceux qui ont été déduits de ces plus grands nombres pour le cas où l'écoulement du liquide aurait eu lieu sous la pression d'une atmosphère. On a admis dans le calcul la

proportionnalité de la force électromotrice et de la pression qui a été démontrée dans le premier Mémoire. La force électromotrice d'un élément de Daniell est supposée égal à l'unité.

NATURE DU DIAPHRAGME.	FORCE ÉLECTROMOTRICE.	OBSERVATIONS.
Soufre.	9,77	Soufre chauffé longtemps au-dessus de 100 degrés, afin de le transformer tout entier en soufre insoluble et réduit ensuite en poudre fine (1).
Sable quartzeux...	6,20	Sable ordinaire à peu près débarrassé d'oxyde de fer, par un séjour prolongé dans l'eau régale chaude et lavé ensuite à l'eau distillée.
Gomme laque.....	3,30	Pulvérisée.
Soie.	1,15	Diaphragme formé de 120 disques d'étoffes de soie, cousus ensemble par des fils de soie.
Argile cuite..... .	0,36	
Asbeste.	0,22	
Pâte de porcelaine.	0,20	
Ivoire.	0,031	
Vessie de porc....	0,015	

(1) Le soufre est la seule substance qui donne les plus grandes valeurs de la force électromotrice dans les premières périodes de l'expérience.

La grandeur de quelques-unes de ces forces électromotrices est tout à fait remarquable. Celle du soufre, près de dix fois supérieure à la force électromotrice d'un élément de Daniell, excède de beaucoup toutes les forces électromotrices connues. Aussi n'est-il pas difficile de constater l'existence de ces forces électromotrices par des expériences électroscopiques. *En amont* du diaphragme on trouve toujours de l'électricité positive, et *en aval* de l'électricité négative.

L'eau distillée est le seul liquide qui donne des résultats

un peu constants. Cependant M. Quincke a pu reconnaître qu'une addition d'alcool augmente les forces électromotrices, tandis qu'une addition d'acide ou de sel les diminue. Mais en même temps l'intervention d'une nouvelle force complique les résultats de manière à en rendre l'interprétation tout à fait incertaine. La liqueur filtrée à travers le diaphragme est plus riche en alcool qu'avant d'y pénétrer. Les matières poreuses exercent donc sur l'eau une plus grande attraction que sur l'alcool, et on ne sait si on ne devrait pas considérer leurs particules comme recouvertes d'une couche d'eau adhérente, de façon que la liqueur s'écoulerait dans des canaux d'eau distillée, plutôt que dans des canaux à parois solides.

Le sens de la force électromotrice développée dans toutes ces expériences est tel, que si le transport de l'eau distillée est le résultat du passage d'un courant, l'intensité du courant doit être renforcée par la force électromotrice que ce transport développe. Toutefois le renforcement dont il s'agit est si peu sensible, que M. Quincke à vainement cherché à le manifester.

Mémoire sur le rapport de l'allongement à la contraction transversale dans les barreaux d'acier trempé; par M. Kirchhoff (1).

On sait que l'ancienne théorie de l'élasticité avait conduit Poisson à admettre que lorsqu'un cylindre solide était soumis à une traction, son diamètre diminuait d'une fraction égale au quart de la fraction dont augmentait sa longueur. La théorie plus générale dont M. Cauchy est le principal auteur a montré que le rapport de ces deux fractions est une fonction des deux coefficients d'où dépendent les propriétés élastiques des corps solides homogènes, et M. Wertheim s'est efforcé d'établir par de nombreuses expériences que ce rapport avait dans tous les corps une

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CVIII, p. 369 (novembre 1859).

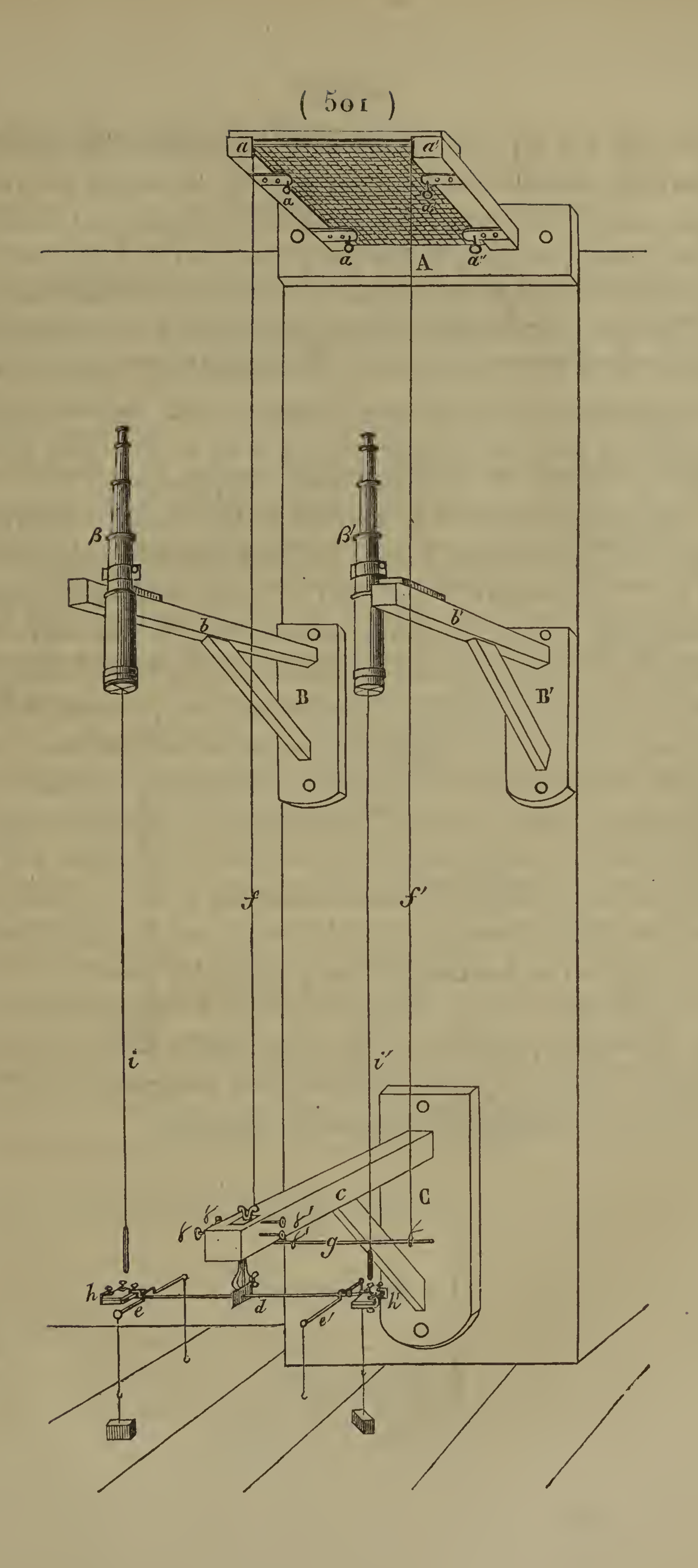
valeur constante et égale à $\frac{1}{3}$. L'opinion d'un grand nombre de physiciens et de géomètres est au contraire qu'il n'existe pas de valeur constante pour ce rapport, mais qu'il y en a autant de valeurs distinctes que de corps solides différents. Tel est notamment le point de vue de M. Lamé dans ses *Leçons sur l'Élasticité*. M. Kirchhoff s'est proposé de traiter expérimentalement la question pour un corps, l'acier trempé, qui lui a paru se rapprocher plus que tous les autres des conditions idéales où la théorie mathématique de l'élasticité suppose placés les corps qu'elle étudie. C'est en effet dans l'acier trempé que l'on a le moins à redouter soit la déformation permanente, soit le phénomène désigné par M. Weber sous le nom de *elastische Nachwirkung*, et en même temps ce corps s'écarte moins de l'homogénéité complète que les fils métalliques fortement écrouis par leur passage à la filière et rendus ainsi moins susceptibles de déformation permanente.

Les expériences de M. Kirchhoff ont consisté à mesurer la flexion et la torsion simultanément produites par un poids qu'on fait agir sur un barreau d'acier horizontal par l'intermédiaire d'un levier horizontal, perpendiculaire au barreau et placé près de son extrémité. Le barreau cylindrique ee', d'environ 300 millimètres de longueur sur $2^{mm},85$ de diamètre, était fixé en son milieu d par une soudure à l'étain dans une plaque de tôle, portée par une forte potence en chêne Cc, fixée elle-même au bas d'un mur très-solide. Quatre vis, γ, γ_1, γ', γ'_1, permettaient de déplacer à volonté dans une direction parallèle au mur la pièce de bois qui soutenait la plaque de tôle, et de la faire tourner soit autour d'un axe vertical, soit autour d'un axe horizontal perpendiculaire au mur. En e et e', c'est-à-dire des deux côtés du point d et à égale distance étaient soudés les deux leviers horizontaux auxquels on suspendait les poids destinés à produire la flexion et la torsion. En suspendant ces poids aux extrémités opposées des deux barreaux, ainsi qu'on le

voit sur la figure, on donnait aux deux moitiés des torsions de même sens. La mesure exacte des torsions et des flexions s'obtenait en observant dans deux miroirs h et h', fixés aux extrémités du barreau et horizontaux dans l'état naturel, l'image d'un réseau à mailles carrées tracé sur une feuille blanche et fixé horizontalement en A, à plus de 2 mètres au-dessus des miroirs. Deux lunettes β et β', d'un grossissement de 30 fois environ, visaient respectivement les deux miroirs; les axes de ces deux lunettes étaient rendus parfaitement verticaux par le procédé employé dans les observations astronomiques pour la détermination du nadir.

Pour régler l'appareil, on suspendait à l'un des barreaux transversaux e ou e' un niveau à bulle d'air et à l'aide des vis γ, γ', etc., on amenait ce barreau à une horizontalité parfaite; comme le second barreau était exactement parallèle au premier, il se trouvait par cela même rendu horizontal. On rendait ensuite l'axe du barreau parallèle au mur ou plutôt parallèle à la direction des lignes du réseau A qui étaient sensiblement parallèles au mur. A cet effet, aux deux extrémités d'une de ces lignes, on avait fixé deux fils f et f', terminés à peu près à la hauteur du barreau d, par deux petits anneaux où l'on introduisait les extrémités d'un barreau g, pareil au barreau d. On suspendait à ce barreau g un petit miroir vertical, long et étroit, et on dirigeait sur ce miroir une lunette de manière que l'image d'un fil à plomb disposé au-devant de l'objectif coïncidât avec la croisée des fils du réticule. Laissant alors cette lunette dans une position invariable, on transportait le miroir du barreau g sur le barreau d et on déplaçait celui-ci jusqu'à ce que la coïncidence fût rétablie.

Il est facile de voir qu'une flexion du barreau d déterminera un déplacement de l'image du réseau dans le sens parallèle à la longueur du barreau et qu'une torsion déterminera un déplacement dans le sens perpendiculaire : en d'autres termes, l'une des coordonnées de chacun des points


a
a'
A
a''
β
β'
b
b'
B
B'
f
f'
i
i'
c
C
g
h
h'
d
e
e'

qui sont vus en coïncidence avec les centres des réticules des deux lunettes changera par suite de la flexion et l'autre par suite de la torsion. Si les miroirs se déplaçaient d'angles infiniment petits par l'effet de la torsion et de la flexion, on pourrait regarder la torsion et la flexion comme simplement proportionnelles aux changements de ces coordonnées, mais M. Kirchhoff n'a pas considéré l'hypothèse de la proportionnalité comme donnant une approximation suffisante dans ses expériences, et il en a calculé les résultats au moyen de formules assez compliquées.

Supposons d'abord le barreau d horizontal, malgré la présence des miroirs h et h' et des barreaux transversaux e et e'; admettons à cet effet que ses extrémités soient soutenues par des supports convenables. Si l'on retire ces supports, sans suspendre de poids aux barreaux transversaux, il y aura simplement flexion, et bien que cette flexion résulte de l'action simultanée du poids des miroirs et du poids des barreaux transversaux, on pourra l'assimiler à celle qui serait produite par deux poids convenables appliqués en e et en e'. Nous représenterons ces poids par G. Appelons z le déplacement vertical du point d (résultant soit de l'allongement, soit de la flexion de la pièce de tôle qui soutient le barreau); ζ et ζ' ceux des points e et e'; n l'angle que fait au point d l'axe du barreau fléchi avec sa direction primitive; ν et ν' les angles analogues aux points e et e'; s la valeur commune des longueurs de, $d'e'$: la théorie de l'élasticité donne les formules

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} \nu &= n + \frac{Gs^2}{2N},\\ \zeta &= z + ns + \frac{Gs^3}{3N},\\ \nu' &= n - \frac{Gs^2}{2N},\\ \zeta' &= z - ns + \frac{Gs^3}{3N}, \end{aligned}\right.$$

N étant déterminé par l'équation

$$N = \frac{\pi}{2}\rho^4 K \frac{1 + 3\theta}{1 + 2\theta},$$

où ρ représente le rayon de la section du barreau, K et θ des constantes équivalentes à celles qui, dans les *Leçons* de M. Lamé *sur la théorie de l'élasticité*, sont représentées par μ et $\frac{\lambda}{2\mu}$. Si l'on suspend aux barreaux des poids égaux à P, placés à la même distance l de l'axe, mais de côtés opposés, les quantités précédentes éprouveront des variations qu'on pourra représenter par la caractéristique δ, et en même temps il se produira des torsions. Désignant par t, τ et τ' les angles dont le barreau a tourné autour de son axe aux points d, e et e', on aura le système de formules

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} \nu + \delta\nu &= n + \frac{(G+P)s^2}{2N}, \\ \tau &= t + \frac{Pls}{L}, \\ \zeta + \delta\zeta &= z + ns + \frac{(G+P)s^3}{3N}, \\ \nu' + \delta\nu' &= n - \frac{(G+P)s^2}{2N}, \\ \tau' &= t - \frac{Pls}{2N}, \\ \zeta' + \delta\zeta' &= z - ns + \frac{(G+P)s^3}{3N}, \end{aligned} \right.$$

L étant déterminé par l'équation

$$L = \frac{\pi}{2}\rho^4 K.$$

De là

$$\delta\nu - \delta\nu' = \frac{Ps^2}{N},$$

$$\tau - \tau' = \frac{2Pls}{L},$$

et, par suite,

(3) $$\frac{N}{L} = 1 + \frac{\theta}{1+2\theta} = \frac{\tau - \tau'}{\partial\nu - \partial\nu'}\ \frac{s}{2l}.$$

L'expression $\frac{\theta}{1+2\theta}$ est d'ailleurs le rapport de la contraction transversale à l'allongement longitudinal dans un barreau tiré suivant la direction de sa longueur.

Nous renverrons au Mémoire original pour les calculs de pure géométrie qui servent à déterminer les quantités $\tau - \tau'$ et $\partial\nu - \partial\nu'$ au moyen des changements que l'addition des poids P produit dans les deux images du réseau données par les miroirs h et h'. Nous nous bornerons à dire que si l'on avait négligé toutes les corrections et qu'on eût admis l'hypothèse de la proportionnalité citée plus haut, on eût commis en moyenne une erreur de moins de $\frac{1}{50}$ sur les quantités précédentes, et sur leur rapport une erreur plus faible encore.

Pour éliminer l'influence d'un défaut de symétrie dans la suspension des poids P, on les suspendait tour à tour des deux côtés du barreau et on prenait la moyenne des résultats des expériences. Pour éliminer l'influence d'un écart sensible entre la forme circulaire et la forme de la section du barreau, après une première série d'expériences, on faisait tourner le barreau de 90 degrés autour de son axe, et on recommençait toutes les observations. Enfin, on opérait tantôt avec des poids de 100 grammes, tantôt avec des poids de 200 grammes, et l'on a reconnu ainsi que dans les limites des expériences on pouvait regarder les déformations élastiques comme proportionnelles aux forces. On pouvait donc appliquer les formules ci-dessus, établies par la théo-

rie pour le cas des déformations infiniment petites. Enfin on tenait compte de la différence qui existait réellement entre les deux dimensions des mailles du réseau que nous avons dans notre description supposées carrées.

Trois barreaux de dimensions à peu près semblables ont donné pour valeur du rapport $\frac{\theta}{1+2\theta}$ trois valeurs presque identiques, savoir :

0,293,
0,295,
0,294.

La température de ces diverses expériences n'a pas été absolument constante; elle a varié de 13 degrés à 22 degrés centigrades.

En prenant la moyenne de ces trois nombres, on voit que dans un barreau d'acier trempé soumis à une traction dans le sens de sa longueur, le rapport de la contraction transversale à l'allongement longitudinal serait égal à 0,294. Ce nombre diffère également des nombres $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{3}$ donnés par M. Cagniard de Latour et par M. Wertheim.

Quelques expériences sur des tiges de laiton fortement écrouies ont donné le nombre 0,387. Mais par les raisons indiquées plus haut, on ne doit pas attacher à ce résultat la même importance qu'au résultat des expériences sur l'acier.

Note sur l'émission et l'absorption simultanées des rayons de même réfrangibilité; par M. Stokes (1).

A la suite d'une traduction des deux Notes de M. Foucault et de M. Kirchhoff sur les rapports entre l'émission

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIX, p. 196; mars 1860.

et l'absorption de la lumière, M. Stokes a inséré au *Philosophical Magazine* les remarques suivantes :

« Le remarquable phénomène découvert par M. Foucault et retrouvé plus tard par M. Kirchhoff paraît susceptible d'une explication dynamique empruntée à la théorie du son.

» Nous savons qu'une corde tendue qui rend un son déterminé lorsqu'on l'ébranle, est mise facilement en vibration par des vibrations aériennes de même période que le son dont il s'agit. Supposons maintenant qu'une portion de l'espace contienne un grand nombre de cordes pareilles et soit en conséquence l'analogue d'un *milieu élastique*. Il est évident que toutes les fois qu'on ébranlera un pareil milieu, on obtiendra le son propre aux cordes qui le composent, et, d'autre part, que si l'on produit ce même son à quelque distance, les vibrations incidentes mettront les cordes en mouvement, et par conséquent s'éteindront elles-mêmes en traversant le milieu, sans quoi il y aurait création de force vive. L'application de cette comparaison aux phénomènes optiques n'a pas besoin d'être développée. »

Recherches sur la densité de la glace; par M. L. Dufour (1).

La discordance des nombres donnés par divers physiciens pour la densité de la glace tient probablement aux difficultés que présentent les procédés usités ordinairement pour la recherche des densités lorsqu'on veut les appliquer à ce corps. M. L. Dufour a espéré s'en garantir en cherchant non pas à peser la glace dans l'air et dans un autre milieu, mais en préparant une série de liquides de densités variables jusqu'à ce qu'il en eût trouvé un dans lequel la glace parût flotter en équilibre indifférent.

---

(1) *Archives des sciences physiques*, cahier de juin 1860.

Les liquides employés par M. L. Dufour ont été des mélanges d'eau et d'alcool refroidis à — 8 ou — 10 degrés. A cette basse température, la glace ne se dissout dans le mélange qu'avec une extrême lenteur, et on peut aisément ramener les déterminations à 0 degré en faisant usage du coefficient de dilatation donné par M. Brunner.

Il est d'ailleurs important d'éviter une dissolution rapide de la glace. Par suite de cette dissolution, en effet, la glace se trouve environnée d'une couche liquide plus dense que le liquide ambiant, qui peut dans sa chute entraîner le fragment de glace lui-même.

Des expériences directes ont montré d'ailleurs que pour des corps solides autres que la glace, cette méthode s'accordait à $\frac{1}{1000}$ près avec les méthodes ordinaires.

Il est essentiel de n'employer que de la glace parfaitement pure et compacte, ne présentant dans son intérieur ni vides ni bulles d'air. Pour obtenir avec certitude de la glace qui satisfît à toutes ces conditions, M. Dufour faisait bouillir pendant quelque temps, dans un creuset de platine, environ 80 grammes d'eau distillée, et les congelait ensuite par un mélange réfrigérant. La portion centrale de la glace ainsi préparée était toujours un peu bulleuse, mais les portions périphériques ne laissaient rien à désirer.

M. Dufour a effectué de la sorte vingt-quatre déterminations, dont les résultats compris entre 0,9162 et 0,9212 donnent pour moyenne 0,9175. D'ailleurs, il pense avoir reconnu avec certitude, en préparant des liquides tels, que la glace flottât à leur surface ou tombât vers leur fond, que la densité de la glace est supérieure à 0,9145 et inférieure à 0,9236.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME LIX. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-NEUVIÈME.

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur les lois de la propagation de l'électricité dans les mauvais conducteurs.

Pl. II. — Introduction aux recherches de mécanique chimique, dans lesquelles la lumière polarisée est employée auxiliairement comme réactif.

ERRATA.

Page 108 (Mémoire de M. Weltzien), dans les trois premières équations, *au lieu de* $\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, *lisez* $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$.

Page 108, dernière équation, *au lieu de*

$$6Fe^2Cl^3 = 3 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^4,$$

lisez

$$6Fe^2Cl^3 + 3 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^4.$$

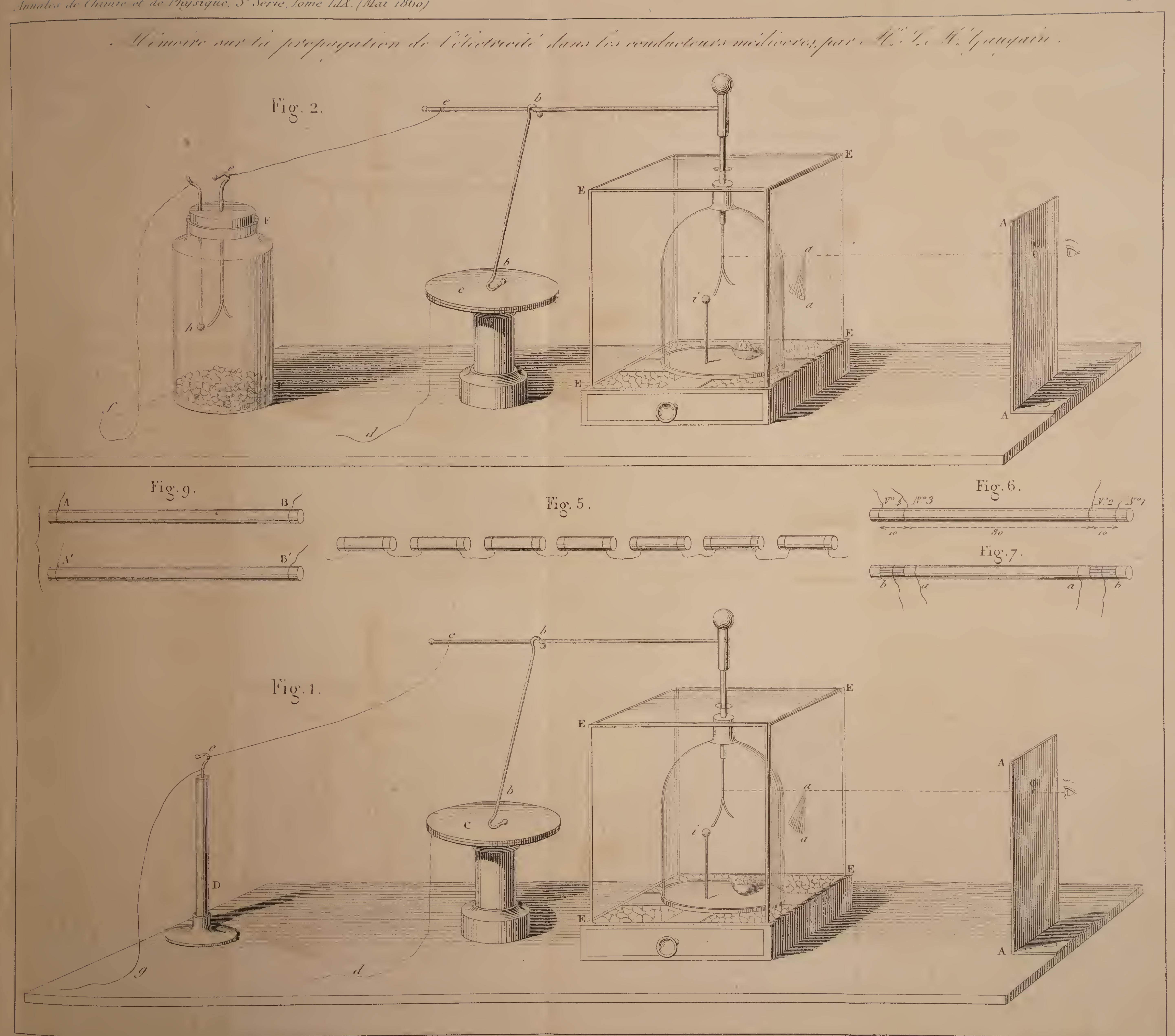
Page 121, lignes 11 et 12, *au lieu de* Les expériences connues, *lisez* Les expériences de M. Matteucci.

Page 181 (Mémoire de M. Wurtz), au bas de la page, *au lieu de* l'acide chloropropionique gagne par conséquent 1 atome d'eau, et cette addition d'eau ou plutôt ce mode particulier de substitution, *lisez* l'acide chloropropionique gagne par conséquent 1 atome du groupe HΘ, et cette addition ou plutôt ce mode particulier de substitution...

Page 185, ligne 5 en remontant, *au lieu de* mais encore de la nature électropositive du radical, *lisez* mais encore de la nature électronégative du radical.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

Mémoire sur la propagation de l'électricité dans les conducteurs médiocres, par M. J. M. Gaugain.



N. Rémond imp. r. Vieille-Estrapade 15, Paris Dulos sc

Branches d'hyperboles représentant la succession des pouvoirs rotatoires [α] de l'acide tartrique, dans ses combinaisons avec l'eau et l'acide borique à froid; les proportions pondérales d'eau e, et d'acide tartrique ε, étant en rapport constant dans chaque système de combinaisons, tandis que la proportion β d'acide borique varie graduellement. (Mémoire de M. Biot).

Fig. 3. Systèmes ternaires où $e = 5\,\varepsilon$

Fig. 2. Systèmes ternaires où $e = 3\,\varepsilon$

Fig. 1. Systèmes ternaires où $e = \varepsilon\ 1,0366$.

Axe des α

D_3

D_2

D_1

O

Axe des β

Gravé par E. Wormser.

Annales de Chemie
et de Physique

(vol. LVIII-LIX-LX)
1860

